

이산화탄소 저감을 위한 지중처분기술의 지구화학적 개념과 연구개발 동향

채기탁¹ · 윤성택^{1*} · 최병영¹ · 김강주² · M. Shevalier³

¹고려대학교 지구환경과학과 및 천부지권환경연구소, ²군산대학교 환경공학과, ³캘거리대학교 지질지구물리학과

Geochemical Concept and Technical Development of Geological CO₂ Sequestration for Reduction of CO₂

Gi-Tak Chae¹, Seong-Taek Yun^{1*}, Byoung-Young Choi¹, Kangjoo Kim² and M. Shevalier³

¹Department of Earth and Environmental Sciences and the Environmental Geosphere Research Lab (EGRL), Korea University, Seoul 136-701, Korea

²Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk 573-701, Korea

³Applied Geochemistry Group, Department of Geology & Geophysics, University of Calgary, Calgary, AB, T2N 1N4, Canada

Carbon dioxide (CO₂) is the greatest contributor among the major greenhouse gases covered by the Kyoto Protocol. Therefore, substantial efforts for the control and reduction of CO₂ emissions, including increased efficiency of fossil fuel energy usage, development of energy sources with lower carbon content, and increased reliability on alternative energy sources, are being performed worldwide. However, development and industrial application of CO₂ sequestration techniques are needed to meet the requirements of the Kyoto Protocol. Among the CO₂ sequestration methods developed, geological sequestration methods such as the storage in deep aquifers, deep coal seams and oil and gas reservoirs and the mineral carbonation is considered most favorable because of its stability and environmental effectiveness. In this review, geochemical concepts and technologic development of geologic sequestration technology, especially the storage in deep aquifers and the mineral carbonation, are discussed. The weakness and strengths for each of geologic sequestration methods, are also reviewed.

Key words : control and reduction of CO₂ emissions, geologic sequestration, geochemical concepts, technological development

이산화탄소(CO₂)는 기후협약에 관한 교토의정서에서 적시한 온실가스 중에서 가장 중요한 물질이다. 이에 세계 각국은 화석에너지 사용의 효율성 증가, 저탄소 함량의 에너지원, 대체에너지원 개발 등 이산화탄소 배출량을 조절하고 줄이기 위한 기술 개발에 상당한 노력을 기울이고 있다. 그러나 교토의정서에서 제시한 배출량을 만족시키기 위해서는 이산화탄소 처분 기술의 개발과 적용이 필수적으로 요구된다. 현재까지 개발된 이산화탄소 처분 기술 중에는 심부 대수층 처분, 심부 석탄층 처분, 유전 및 가스전 처분, 탄산염광물화 처분 등의 지중(지질) 처분 기술이 그 안정성 및 환경적 친화성으로 말미암아 가장 적극적으로 고려되고 있다. 본 논문에서는 이산화탄소 지중 처분 기술, 특히 대수층 처분 및 탄산염광물화 처분 기술의 지구화학적 개념과 기술개발 동향에 대하여 알아보고 또한 각 지중 처분 기술의 장점과 단점에 대하여 검토하고자 한다.

주요어 : 이산화탄소 배출량 조절 및 저감, 지중(지질) 처분, 지화학적 개념, 기술 동향

1. 서 론

1997년 2월에 작성된 교토의정서(Kyoto Protocol)에

는 선진국들이 온실가스 배출을 감축해야 하는 목표와 실행계획이 담겨져 있다. 즉 선진국들은 2012년까지 온실가스의 배출량을 1990년 배출량의 95%까지 감축

*Corresponding author: styun@korea.ac.kr

할 것을 규정하고 있다. 우리나라는 아직 교토의정서의 당사국에 포함되지 아니하여 법적 의무는 부담하고 있지 않으나, 우리나라의 이산화탄소 배출량은 연간 약 4억 1천만톤으로서 세계 10위 정도의 에너지 다소비 국가에 해당된다. 또한, OECD 회원국의 자격으로서 이산화탄소의 배출을 감축하도록 하는 국제적인 압력을 받고 있다. 그러나 문제는 우리나라의 이산화탄소 발생량이 급격히 증가하고 있다는 점이다. 1990년부터 1999년 기간 동안 우리나라의 연평균 이산화탄소 발생량 증가율은 75.5%에 달하며, 이는 OECD 국가의 평균 증가율 10.3%에 비해 매우 높은 편이다(환경부, 2002). 우리나라는 아직까지 경제적인 이유들로 인하여 온실가스 문제의 해결을 미루고 있으나, 결국은 국제적인 압력을 피하기 어려운 실정에 있다. 만약 우리나라가 감축의무를 부담하게 되어 1995년 수준으로 온실가스 배출을 동결해야 할 경우, 우리 경제는 GDP의 0.11%(0.7조원)에서 2.2%(15.2조원)의 손실을 입게 된다고 평가되고 있다(환경부, 2000). 결국, 우리나라는 외국과 마찬가지로 이산화탄소를 포함하는 온실가스의 저감을 위한 노력을 하루빨리 시작해야 하는 급박한 상황에 처해 있는 것이다.

최근 교토의정서 당사국들은 온실가스 배출을 저감하기 위하여 여러 노력들, 즉 국가적 투자와 연구개발을 아끼지 않고 있다. 이러한 노력에는 이산화탄소를 해양 또는 지각에 용해시켜 장기간 대기로부터 격리시키는 여러 방법들이 포함된다. 이러한 처분 방법을 ‘이산화탄소 처분(CO₂ sequestration)’이라 한다. 사실 인간의 산업 활동으로 발생된 이산화탄소의 절반 정도는 바다에 녹아들어가 자연적으로 제거된다. 최근 연구에 의하면 1800년대부터 지금까지 발생된 이산화탄소 총량은 약 2천억 톤이며 이중 48%는 바닷물에 용해되어 제거되었다(Feely *et al.*, 2004; Sabine *et al.*, 2004). 그러나 이산화탄소 발생량의 증가율은 지구의 생태계가 자연적으로 원충할 수 있는 범위를 벗어나 빠르게 증가하고 있으며, 이에 선진각국에서는 이산화탄소를 인위적으로 대기로부터 격리하려는 여러 노력을 하고 있다. 이러한 처분 방법으로서 대표적인 것으로서 이산화탄소를 바닷속에 강제로 용해시키는 방법이 있는데, 이를 ‘이산화탄소 해양 처분’이라 한다. 그러나 최근에는 이산화탄소의 해양 처분이 바다 생태계를 교란시킬 수 있다는 견해가 지배적이다. 즉 급격한 이산화탄소의 증가는 바닷물의 pH를 낮추며 탄산염이온의 비율을 감소시키게 되고, 따라서 탄산염을 껍질로 만드는 산호나 조개류가 껍질을 잘 생성하지 못하는 결과를 낳게 되는

등 바다 생태계에 심각한 큰 변화를 일으킨다는 것이다(Feely *et al.*, 2004; Sabine *et al.*, 2004).

이에 따라, 선진 외국에서는 이산화탄소를 땅속에 가두는 이산화탄소 지중(지질) 처분 방법에 대하여 활발한 연구와 기술 개발을 수행하고 있다(Schraufnagel, 1993; Bachu *et al.*, 1994; Tanaka *et al.*, 1995; Lackner *et al.*, 1997; Hitchon *et al.*, 1999; Ivory *et al.*, 2000; O'connor *et al.*, 2000; Bachu, 2001; Gale, 2003; Gerdemann *et al.*, 2003; Akimoto *et al.*, 2004; Voormeij and Simandl, 2004; White *et al.*, 2004). 이산화탄소의 지중 처분은 기본적으로 이산화탄소를 강제로 지각에 주입하여 지질학적인 시간동안 지각에 가두어두는 방법이다. 한편, 이산화탄소 지중 처분 방법은 이산화탄소를 저장시키려는 노력과는 상관없이 개발되어 왔다. 즉, 이산화탄소를 유전에 주입할 경우 석유의 점성도가 낮아져 유정의 효율이 증가하며(Aycaguer *et al.*, 2001; Davison *et al.*, 2001; Moberg, 2001; Whittaker and Rostron, 2003), 이산화탄소를 석탄층에 주입할 경우에는 석탄층으로부터 메탄이 발생하여 메탄을 회수하는 기술로도 이용되어 왔다(Schraufnagel, 1993; Hitchon *et al.*, 1999; Ivory *et al.*, 2000; Wong *et al.*, 2000; Mavor *et al.*, 2002; Fokker and van der Meer, 2003; Reeves, 2003; Law *et al.*, 2003). 이러한 방법에서는 주입된 이산화탄소가 다른 형태의 탄소 연료로 이용되기 때문에 실효적인 이산화탄소의 처분 방법은 되지 못한다. 따라서 최근에는 이산화탄소 지중 처분 방법 중 특히 대수층(aquifer) 처분과 광물탄산염화(mineral carbonation) 방법에 대해 많은 연구를 하고 있다(Bachu *et al.*, 1994; Gunter, 1997; Lackner *et al.*, 1997; O'Connor *et al.*, 2000; Gerdemann *et al.*, 2003).

우리나라의 경우 2002년부터 ‘21세기 프론티어연구 개발사업’의 일환으로 이산화탄소를 저감하기 위한 연구 개발을 진행하고 있다(이산화탄소저감 및 처리기술 개발사업단, 2004). 그러나 이 연구개발사업은 고효율 에너지 이용 기술과 산업 활동으로부터 발생된 이산화탄소를 고순도로 회수하는 기술 개발에 집중되고 있으며, 아울러 이산화탄소 저감의 방법으로서 해양처분을 고려한 연구를 기획하여 수행하고 있다. 최근 노르웨이에서는 이산화탄소의 해양처분에 관한 실험을 반대하는 등, 세계적으로 이산화탄소 해양처분에 대한 환경적 논란이 끊이지 않고 있다. 따라서 우리나라에서도 이제는 이산화탄소 지중처분에 대한 연구에 비중을 두고 체계적인 연구개발을 수행해야 할 필요가 있다.

이에, 본 논문에서는 외국에서 진행되었거나 진행되고 있는 이산화탄소 처분 방법들을 전반적으로 소개하고, 특히 이산화탄소 지중(지질)처분 기술에 대하여 그 종류별로 장단점 및 기술 개발 동향을 요약 검토하고자 한다. 아울러, 지중처분기술의 적용에 필수적으로 요구되는 이산화탄소의 지구화학 반응들을 소개하고, 이를 통하여 이산화탄소 지중 처분시 고려되어야 할 지질학적 및 지구화학적 요소들을 토의할 것이다. 본 논문을 통하여 국내 상황에 적합한 이산화탄소 지중 처분 기술이 국가적 차원에서 활발히 연구 개발될 수 있는 계기가 마련되기를 기대한다.

2. 이산화탄소 지중 처분의 기술 동향

이산화탄소 처분 기술의 개념 및 기술에 대하여 Table 1에 정리하였다. 이산화탄소 처분 기술은 크게 지중(지질) 처분과 해양 처분으로 나눌 수 있다. 지중 처분 기술은 유전/가스전 처분(CO₂ storage in oil and gas reservoir), 석탄층 처분(CO₂ storage in coal seams), 대수층 처분(CO₂ storage in deep aquifer), 암염층 처분(CO₂ storage in salt cavern), 탄산염 광물화 처분(mineral carbonation) 등으로 구분할 수 있다. 그러나 아직 각 처분 기술의 명칭과 용어에 대하여 국제적인 합의가 이루어져 있지 않으며, 이에 본 논문에서는 Voormeij and Simandl(2004)의 논문에서 분류한 용어를 사용하였다. 본 절에서는 이 두 방법을 중점 고찰하고, 그밖에 해외에서 연구되고 있는 각종 이산화탄소 처분 방법에 대하여 개략적으로 소개할 것이다.

2.1. 유전/가스전 처분(storage in oil and gas reservoirs)

2.1.1. 사용 종료된 유전/가스전 중 처분(storage in depleted oil and gas reservoir)

고갈된 유전 및 가스전에 이산화탄소를 저장하는 방법으로서, 석유 및 가스가 집적되는 유전/가스전의 수리지질학적 조건이 이미 이산화탄소를 저장할 수 있는 지질학적 조건을 갖추고 있다는 개념으로부터 출발하였다. 유전에는 이산화탄소를 수천 년간 저장할 수 있을 것으로 예상되고 있다(Bachu, 2001). 그러나 사용 후 유전에는 일반적으로 염수를 채워 넣기 때문에 실제 이산화탄소를 처분할 수 있는 공간이 충분치 않을 것이라는 사실이 지적되기도 한다. 또한, 고압의 이산화탄소를 주입하는 과정 중에 과압(overpress)으로 인해 유전에 손상이 갈 수도 있으며(van der Meer, 1993), 폐

유정에 의해서도 손상이 갈 수 있다고 알려져 있다(Hitchon *et al.*, 1999).

일반적으로 지하심부(800 m 이상)에 분포하는 가스 전에는 이산화탄소를 과임계유체(supercritical fluid)의 형태로 저장하여야한다(van der Meer, 1993). 이러한 가스전은 기체를 저장할 만큼 안정적인 지질 조건을 갖추고 있음이 검증되었으며, 이산화탄소 주입을 통해 자연 상태(즉, 원래 가스가 차있던 상태)의 압력을 유지함으로써 공동의 붕괴를 막을 수 있다는 장점이 있다(Bachu, 2001). 또한 가스전을 개발하기 위한 기존 시설을 이용하여 이산화탄소를 처분할 수 있으므로 처분 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다. 그러나 고갈되었다고 여겨지는 유전/가스전의 경우라도 실제 완전히 고갈된 경우는 드물고, 따라서 유가가 오를 경우 잔여 석유/가스를 개발할 수도 있기 때문에 최근에 석유회사들은 유전/가스전에 이산화탄소를 처분하는 것을 꺼려하는 것으로 알려져 있다(U.S. D.O.E., 2002)

2.1.2. 개발 중인 유전 중 처분(storage in activated oil reservoir)

이 방법은 개발 중인 유전에 이산화탄소를 주입하여 석유 회수율을 증진시키고 동시에 이산화탄소를 지중에 저장하는 방법으로서, 석유회사들이 석유의 회수율을 높이기 위해 이미 수십 년 전부터 사용하여 온 기술이다(Gentzis, 2000; Bachu, 2000). 이러한 유전을 'CO₂ Enhanced Oil Reservoir(CO₂-EOR)'이라 한다(Fig. 1). 즉, 지하 800 m 이상의 유정에 이산화탄소를 과임계유체(supercritical fluid)로 주입하면 이 유체는 석유와 혼합가능한(miscible) 상태로 되어 석유의 점성도(viscosity)를 감소시키며, 결국 유정의 효율을 약 15% 가량 증가시키는 것으로 알려져 있다(Aycaguer

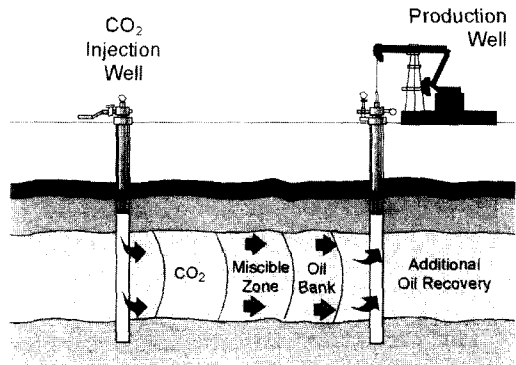


Fig. 1. Conceptual sketch of CO₂-EOR technique (after Emberley *et al.*, 2004; White *et al.*, 2004).

Table 1. Concepts and characteristics of diverse CO₂ disposal techniques.

Classification	Grouping	Technology	Concept and principle	CO ₂ retention time (year)	Ecological effect
Geologic disposal	CO ₂ storage in oil and gas reservoir	Storage in depleted oil and gas reservoir	Storage of supercritical CO ₂ in depleted oil and gas reservoir	several thousands	-
	CO ₂ storage in coal seams	Storage in activated oil reservoir	Injection of CO ₂ into oil reservoir to enhance the oil recovery and to store CO ₂	several yr	-
	CO ₂ storage in deep aquifer	Hydrodynamic trapping	Enhancement of methane recovery by injecting CO ₂ into coal seams	>3,000 yr	-
Mineral carbonation	CO ₂ storage in deep aquifer	Mineral trapping	Storage of dissolved CO ₂ into deep aquifer	long (several tens-hundreds of thousands)	-
	CO ₂ storage in salt cavern		Storage of dissolved CO ₂ in groundwater to enhance the weathering of silicate minerals	long (several tens-hundreds of thousands)	-
Oceanic disposal	Mineral carbonation		Storage of CO ₂ in underground salt cavern	-	-
	Oceanic disposal	Simple dissolution	Reaction of CO ₂ with Ca-Mg silicates to form carbonate minerals under high temp. and pressure	very long (several millions)	Local effect
Oceanic disposal	Oceanic disposal	Oceanic storage as clathrate	Pipe injection and dissolution of CO ₂ into deep ocean	400-500 yr	Local effect
	Oceanic disposal		Storage of CO ₂ as clathrate in deep ocean (>3,000 m)	-	Local effect

Table 2. Quantitative estimate of potential amount of CO₂ storage in minerals (after Xu *et al.*, 2004).

Mineral	Formula	Potential amount of CO ₂ storage (kg/m ³)
Plagioclase(anorthite)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	436.4
Olivine(forsterite-fayalite)	Mg ₂ SiO ₄ -Fe ₂ SiO ₄	2014.7-1896.3
Pyroxene group-enstatite	(Mg, Fe) ₂ Si ₂ O ₆	1404.2
Augite	(Ca, Mg, Fe(II), Al) ₂ (Si, Al) ₂ O ₆	1306.3
Amphibole group-anthophyllite-cummingtonite	(Mg, Fe(II), Fe(III)) _{5,7} Al _{0,2} (Si _{16,8} Al _{2,0} O ₂₂)(OH) ₂	1169.5-1041.8
Common hornblende	CaNa _{0,1} (Mg, Fe(II), Fe(III)) _{2,0} (Si _{16,8} Al _{2,0} O ₂₂ (O, OH) ₂	1000.4
Calcium amphiboles-tremolite	CaNa _{0,1} (Mg, Fe(II)) _{3,5} (Al, Fe(III)) _{2,0} (Si _{16,8} Al _{2,0} O ₂₂ (O, OH) ₂	1119.3
Mica group-glaucophane	(K, Na, Ca) _{1,2,0} (Fe(III), Al, Fe(II), Mg) _{4,0} (Si _{7,7,6} Al _{0,4} O ₂₀)(OH) ₄ H ₂ O	62.0
Mica group-phlogopite	K ₂ (Mg, Fe(II)) ₆ (Si ₁₆ Al ₂ O ₂₀)(OH) ₄	881.8
Mica group-biotite	K ₂ (Mg, Fe(II)) _{6,4} (Fe(III), Al) _{0,2} (Si _{16,5} Al _{2,3} O ₂₀)(OH) _{4,2}	671.0
Serpentine	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	1232.7
Chlorite group	(Mg, Al, Fe(II)) _{1,2} (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₆	923.4
Clay minerals-illite	K _{1,1,5} (Fe(III), Al, Fe(II), Mg) _{4,0} (Si _{7,6,5} Al _{1,1,5} O ₂₀)(OH) ₄	78.4
Clay minerals-smectite	(1/2Ca, Na) _{0,7} (Al, Mg, Fe) ₄ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₄ nH ₂ O	161.2

EnCana Co.'s Weyburn Midale Field

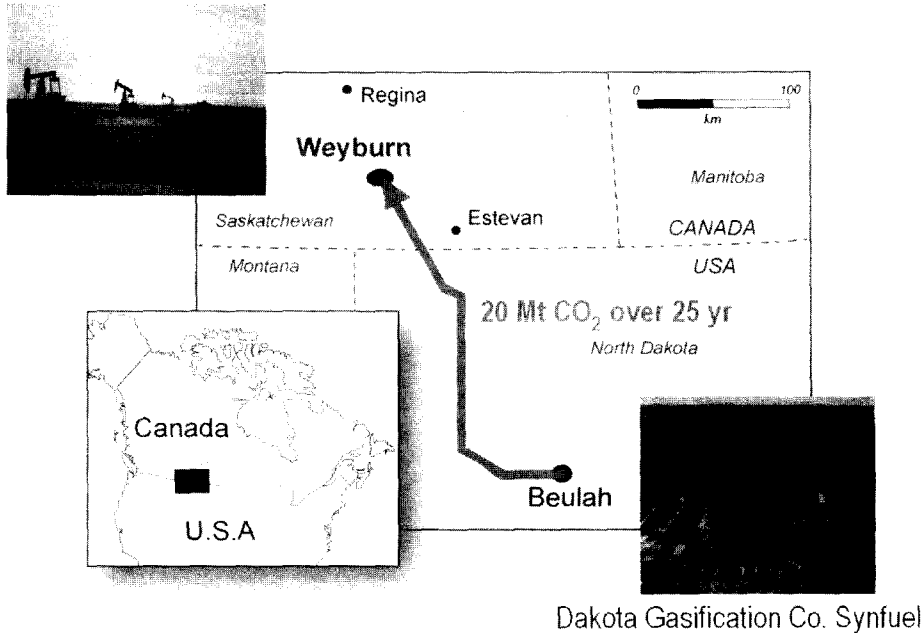


Fig. 2. Location of the Weyburn CO₂ disposal site, Canada (after Durocher *et al.*, 2004).

et al., 2001).

이미 캐나다 알버타주의 Pan West Petroleum사의 Jofre Viking EOR 유전에서는 단지 유정의 효율을 향상시킬 목적으로(이산화탄소 지중 처분과는 상관없이) 이산화탄소를 유정에 주입하여 왔다. 반면, 캐나다 사스캐츄완(Saskatchewan)의 Wey Burn 유전에서는 인위적으로 배출된 이산화탄소를 주입함으로써 이산화탄소 지중 처분 개념의 CO₂-EOR을 수행하고 있다(Moberg, 2001; Whittaker and Rostron, 2003; Emberley *et al.*, 2004). 이 유정에 처분되는 이산화탄소는 미국 노스다코타의 Beulah 석탄화력발전소에서 발생된 것으로서, 약 320 km에 이르는 파이프라인을 통해 95% 수준으로 정제된 것을 하루 5,000톤씩 이송하고 있다(Moberg *et al.*, 2003) (Fig. 2). Wey Burn 유전의 지중 온도는 65°C, 압력은 14.5 Mpa로서 이산화탄소는 과임계유체로 주입된다. 그러나 주입 중에 상당히 많은 양의 이산화탄소가 다시 빠져나와 이산화탄소 처분에 대한 비용 효율이 감소하는 것으로 알려져 있다(Davison *et al.*, 2001). Wey Burn에서 수행 중인 CO₂-EOR 방법에는 대수층 처분 개념도 포함되어 있는데, 이에 관한 캐나다 캘거리 대학의 연구 사례는 뒷부분의 대수층 처분에서 자세히 다룰 것이다.

미국 콜로라도주에서 수행된 최근의 연구 결과에 따

르면, CO₂-EOR시 주입하는 이산화탄소의 압력이 높을 경우 메탄가스가 유전으로부터 새어나와 지표근처에서 산화되는 현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 CO₂-EOR이 지표 부근의 토양환경에 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다(Klusman, 2003). 미국의 서부 텍사스에서 CO₂-EOR을 적용하고 있으나, 궁극적으로는 주입된 이산화탄소도 석유의 연소에 의해 다시 빠져 나오게 됨으로써 이산화탄소 처분의 효과는 상쇄될 수 있다고 지적된 바 있다(Aycaguer *et al.*, 2001).

2.2. 석탄층 처분(storage in coal beds)

이 방법은 '석탄층 메탄회수(CO₂ enhanced coalbed methane recovery)'로도 알려져 있으며, CO₂-EOR과 마찬가지로 이산화탄소를 석탄층에 주입함으로써 메탄가스의 회수율을 높이는 방법으로 과거부터 널리 사용되어 왔다(Schraufnagel, 1993; Hitchon *et al.*, 1999; Ivory *et al.*, 2000). 이산화탄소는 석탄에 대해 CH₄에 비하여 약 2배 정도 되는 친화도(affinity)를 갖는다. 이산화탄소 분자는 석탄 표면에 흡착되고 메탄 분자를 탈착시킴으로써 작은 틈(cleat)을 만들어 메탄의 유동성을 높인다(Fig. 3). 그러나 최근 연구에서는 이산화탄소를 계속 주입하면 석탄층이 부풀어 오르면서(swelling) 석탄층의 투수율(permeability)이 감소하는 것으로 밝혀졌

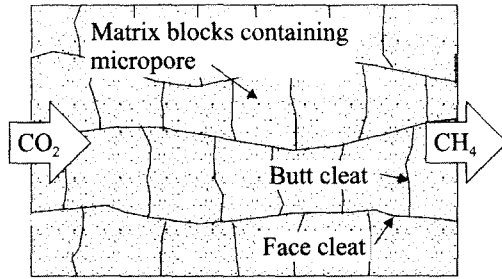


Fig. 3. Sketch of primary and secondary pores in coal. Most gas phases such as CO_2 are existing in matrix (primary pores) but are transported into secondary pores (cleat) (after Voormeij and Simandl, 2004).

다(Fokker and van der Meer, 2003; Reeves, 2003). 따라서 수압파쇄법(hydraulic fracturing)과 같이 열극을 넓히는 공법이 같이 시행되어야 한다.

석탄층 처분 역시 캐나다에서 활발히 연구되고 있다. 서부 캐나다의 석탄층은 1천억 톤의 이산화탄소를 저장할 수 있는 규모로 알려져 있다. 이 양은 토론토에서 발생하는 이산화탄소를 3,000년 동안 저장할 수 있는 양에 해당한다. 이에, 알버타주의 연구위원회(research council)에서는 760~1,100 m 지하의 석탄층에 이산화탄소를 저장하는 방안을 연구 중에 있다(Wong *et al.*, 2000; Law *et al.*, 2003; Mavor *et al.*, 2002). 네덜란드의 최근 연구에 의하면, 네덜란드 4개 지역의 석탄층에 처분할 수 있는 이산화탄소의 양이 약 54 메가톤에서 9기가 톤까지나 되며, 장기적인 관점에서 메탄을 연료로 사용하는 발전소를 이산화탄소 처분지에 건설할 경우 비용저감 효과도 동시에 얻을 수 있다고 제안하고 있다(Hamelinck *et al.*, 2002).

2.3. 대수층 처분(storage in deep aquifers)

대수층(aquifer) 처분은 이산화탄소를 지하수에 용해시켜 장기간 저장하는 것을 의미한다. 외국에서는 퇴적암 지대의 고염도 지하수가 부존하는 지역(즉, 수질이 응용수/농용수로 부적절한 지하수)에 적용하고 있다(Bachu *et al.*, 1994; Korbol and Kaddour, 1995; Law and Bachu, 1996; Shafeen *et al.*, 2004). 대수층에 이산화탄소를 처분하기 위해서는 대수층 상부가 난투수층(aquitard)으로 덮여 있어야 하며 이산화탄소가 빠져나올 수 있는 열극이나 폐공 등이 없어야 한다(Bachu *et al.*, 1994). 반면 이산화탄소를 효과적으로 주입하기 위해서는 대수층의 투수성은 좋아야 하는 까다로운 조건을 충족시켜야 한다.

반약 대수층 깊이가 800 m 이상인 경우 이산화탄소는

과임계유체로 주입된다. Gale(2003)과 Bachu(2001)에 의하면, 이산화탄소를 25년간 주입할 경우 10~20%의 이산화탄소 만이 용해되며, 용해되지 않은 이산화탄소는 plume을 형성하여 대수층 상부의 난투수층 아래에 모이게 됨으로써 이산화탄소의 용해반응의 효율이 떨어진다 고 지적하였다. 따라서 이산화탄소 용해도를 증가시키고 plume 형성을 막기 위해서는 이산화탄소를 밀도가 높은 상태로 주입해야 하며, 이를 위해서는 이산화탄소를 고압으로 주입해야 한다고 발표한 바 있다. 노르웨이에서는 1996년부터 연간 1메가톤의 이산화탄소를 원해(offshore)의 심부 대수층에 처분하고 있다(Korbol and Kaddour, 1995). 캐나다 알버타주에서는 석탄화력발전소에서 발생한 이산화탄소의 처분의 최적지를 선정하기 위해 다상/다성분계에 대한 모델링을 적용하였는데, 이를 통하여 연구대상지역과 같이 투수성이 낮은 대수층이라도 다량의 이산화탄소를 저장할 수 있음을 밝혀낸 바 있다(Law and Bachu, 1996). 미국 와이오밍주에서는 퇴적암 대수층에 이산화탄소를 저장하였을 경우에 이산화탄소의 체류시간을 산출하기 위한 연구를 수행한 바 있는데, 광역적으로 이산화탄소를 단순히 용해된 상태로 대수층에 저장하였을 경우 연구지역에서는 약 1,000년 동안 이산화탄소를 저장할 수 있다고 보고하였다(McPherson and Cole, 2000). 이러한 대수층 처분은 아래와 같이 수리역학적 트랩핑(hydrodynamic trapping)과 광물 트랩핑(mineral trapping)으로 구분된다.

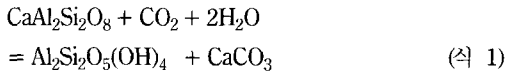
2.3.1. 수리역학적 트랩핑

이 기술은 이산화탄소를 심부 대수층 지하수 내에 용해된 상태로 저장하는 개념이다. 주입정의 영향반경 밖에서도 이산화탄소는 지하수와 동일한 속도로 유동하게 되며 또한 퇴적암 지역 심부지하수의 유동속도가 대략 1~10 cm/year라는 점을 감안한다면, 이산화탄소의 체류시간(retention time)은 대략 1만년에서 10만년에 이르게 된다(Bachu *et al.*, 1994). 대수층으로 주입된 이산화탄소가 대수층 상부로 새어나올 경우에도 불포화대(vadose zone)에서 2차적으로 저장될 수 있다는 연구 결과도 발표된 바 있다(Oldenburg and Unger, 2003). 그러나 누출율(대수층의 공극율과 투수율에 따라 변함)에 크게 영향을 받는 불포화대의 이산화탄소가 심각한 환경 문제를 야기할 수도 있다고 지적되었다(Oldenburg and Unger, 2003).

2.3.2. 광물 트랩핑

탄산염광물화 처분(mineral carbonation)과 유사한

개념으로서, 이산화탄소를 지하수에 용해시켜 규산염광물의 산성가수분해 반응을 촉진하고 2차적으로 탄산염광물을 생성하도록 하는 처분 방법을 의미한다(Bachu *et al.*, 1994). 즉, 이 기술은 각종 조암광물(규산염 광물)의 자연적인 풍화반응을 이용하는 것이다. Ca-사장석(anorthite)의 풍화반응을 예로 들면, Ca-사장석은 물 및 이산화탄소와 반응하여 고령석(kaolinite)과 방해석(calcite)을 생성한다(식 1).



이 방법을 이용하면 이론적으로 주입되는 이산화탄소의 90% 이상을 저장할 수 있으나, 실험 결과를 보면 이 반응은 몇 백년이 걸리고 또한 완전히 끝나려면 그보다 더 오래 걸릴 수 있다(Gunter, 1997). 따라서 이 방법은 틀림없이 거의 영구적인 이산화탄소 처리방법임에도 불구하고, 여러 곳에서 활발히 적용되지는 않을 것으로 예상되기도 하였다(Bachu *et al.*, 1994). 그러나 최근 핀란드에서는 북해에 이산화탄소를 처분하는 방안 외에 규산염 광물의 산출 비율이 높은 지질매체를 이용하여 지중 처분하는 방안을 고려하고 있다(Koijonen *et al.*, 2004).

한편, 대수층으로 이산화탄소를 주입할 경우 광물의 용해/침전 및 산화/환원 반응에 대한 평형열역학 및 반응속도론적 시뮬레이션 결과, 고압(26 Mpa)으로 이산화탄소를 현장에서 대수층에 주입하였을 경우 수리역학적 트랩핑보다는 광물 트랩핑 방법이 이산화탄소 저감 효율에 있어 월등히 높다는 것이 밝혀졌다(Xu *et al.*, 2004). 아울러, 사암(조성: 석영 80%, K-정장석 2%, 사장석 1%, 해록석 5%), 해변 퇴적물(조성: 석영 50%, 사장 18%, 정장석 8%, 케로젠 2%)과 감람암(dunite; 조성: 감람석 94%)에 대한 지구화학적 반응 시뮬레이션 결과를 보면, 반응 초기에는 모든 암석에서 공통적으로 pH는 5까지 떨어지고 Eh는 0.1까지 상승하였다. 한편, 사암의 경우에는 2만년, 해변 퇴적물의 경우에는 4만년 이후가 되면 이산화탄소를 수용할 수 있는 광물의 풍화 반응이 평형에 도달하지만, 감람암의 경우에는 평형에 도달하지 않고 용해반응은 지속되었다. 결국 감람암의 경우에는 평방미터당 100 kg의 이산화탄소를 저장(저감)시킬 수 있는 반면, 사암은 17 kg, 해변 퇴적물은 90 kg의 이산화탄소를 저장할 수 있었다. 그렇지만, 감람암의 경우 2차 생성광물이 공극을 막아버리기 때문에 실질적인 이산화탄소의 저감 효과는 시뮬레이션 결과만큼 크지는 않을 것으로

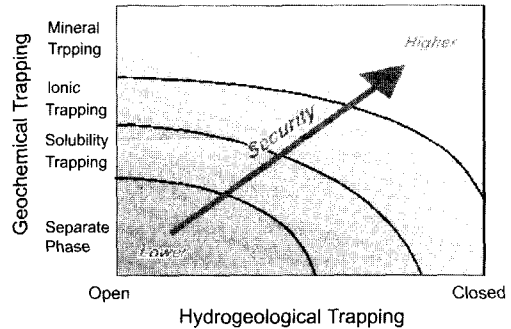


Fig. 4. Security of various aquifer disposal techniques (after Durocher *et al.*, 2004).

예상되었다(Xu *et al.*, 2004). 요약하면, 대수층 처분의 효율은 단순히 지하수에 이산화탄소를 용해시키는 것 보다는 대수층의 광물과 이산화탄소 지하수 간의 지구화학적 반응이 수반되었을 때 이산화탄소 저감 효율이 대폭 증대되며, 또한 대수층을 구성하는 광물 조성에 따라 그 효율에 큰 차이를 나타낸다(Durocher *et al.*, 2004)(Fig. 4).

2.3.3. 캐나다 Weyburn 지역에서의 이산화탄소 지중 처분 연구 사례

캐나다 사스캐체완의 Weyburn에서 CO₂-EOR의 효율성과 위해성을 평가하기 위한 수리지구화학 및 동위원소 모니터링 그리고 모델링 연구가 켈거리 대학 연구를 중심으로 오랫동안 수행되어 왔다(Durocher *et al.*, 2004; Emberley *et al.*, 2004; Shevalier *et al.*, 2004). 연구지역에서는 CO₂-EOR 방법으로 이산화탄소를 처분하고 있으나, 이의 효율성과 관계되는 이산화탄소 주입 후의 수리지구화학적 반응메커니즘은 대수층 처분과 관련된 내용이다. 연구 결과, 석유를 함유하는 탄산염 대수층에 이산화탄소를 주입할 경우 지구화학적으로 세 종류의 반응이 발생하는 것으로 요약되었다. 즉, 1) 이산화탄소의 용해 반응: 탄소 동위원소 함량비가 -20‰인 이산화탄소를 주입하였을 경우에 이산화탄소는 HCO₃종으로 변환되며, 탄소동위원소비는 분별작용을 거쳐 점차 증가한다. 2) 원유 회수량 증가와 관련한 지구화학 반응: 이산화탄소의 공급으로 인하여 원유의 생산량이 증가하며, 지하수에서는 총용존고체(TDS) 함량이 점차 증가한다. 3) 탄산염광물의 용해 반응: 탄산염 광물이 용해되면서 지하수 내 Ca와 Mg 함량이 증가하며 탄소동위원소비도 점차 증가한다. 한편, 지하수 내 탄소동위원소비의 증가 경향을 통하여 이산화탄소 주입에 의하여 대수층 내의 탄산염광물이

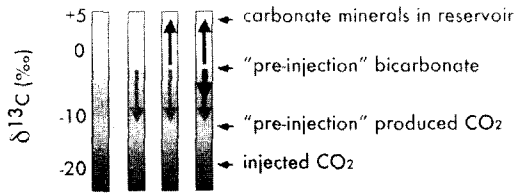


Fig. 5. Change of carbon-isotope composition of groundwater by the application of CO₂-EOR technique in the Weyburn site, Canada. The carbon-isotope composition of dissolved bicarbonate decreases after CO₂ injection. Successively however, the value slightly increases by dissolution of carbonate minerals (after Durocher *et al.*, 2004; White *et al.*, 2004).

효과적으로 용해되고 있음이 확인되었다(Figs. 5, 6).

한편, 이산화탄소가 용해되는 것은 이산화탄소 주입 후 6개월이 지나 행해진 최초의 모니터링에서 관찰되었다. 방해석의 용해는 그 후로 약 14개월 후의 모니터링에서 관찰되었다. 즉, 이산화탄소의 용해와 탄산염광물의 용해는 어느 정도 시간 간격을 두고 발생하고 있다. Emberley *et al.*(2004)과 Durocher *et al.*(2004)의 연구 결과에 의하면, 이 지역에서는 탄산염과 황산염광물이 이산화탄소 저장을 유도하는 주요 대수층 광물이지만, 규산염광물도 상당히 많은 양의 이산화탄소를 저장시킬 수 있음이 광물 분석을 통해 밝혀졌다. 한편 지

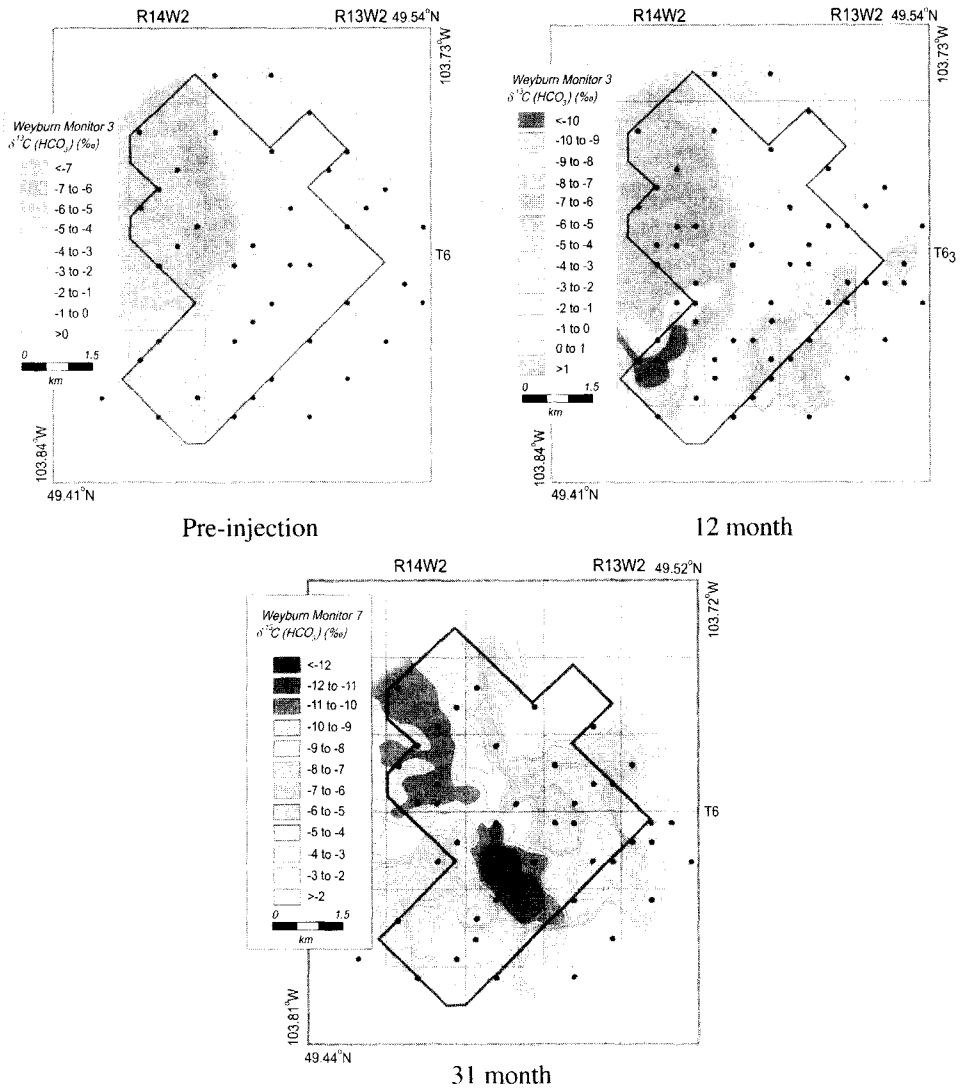


Fig. 6. Change of carbon-isotope composition of groundwater before and after CO₂ disposal in the Weyburn site, Canada (after Durocher *et al.*, 2004; White *et al.*, 2004).

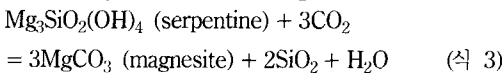
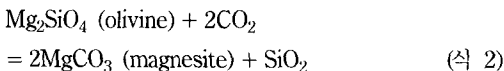
구화학 모델링을 수행한 결과, 이 지역의 규산염 광물은 이산화탄소의 유출이 없을 경우 약 1천 5백만 톤의 이산화탄소를 저장할 수 있으며, 따라서 이 지역에서는 대수층 광물의 용해 반응을 통하여 약 2천만 톤이나 되는 이산화탄소를 저장할 수 있다고 평가되었다.

2.4. 암염층 처분(storage in salt dome)

암염층은 투수성이 매우 낮으며 유연한 지질학적 특성으로 인해 이산화탄소를 상당히 오랜 기간동안 저장할 수 있는 것으로 평가된다. 이미 LPG 등 석유화합물을 암염층에 보관하는 기술이 개발되었다(Bachu, 2000; Crossley, 1998; Istvan, 1983). 이산화탄소를 저장하기 위해서 드라이아이스 형태로 저장하는 방법이 고려 중에 있다(Davison *et al.*, 2001). 그러나 이 기술은 환경 문제 등을 고려하면 최근에는 비경제적이라고 알려져 있다.

2.5. 탄산염광물화 처분(storage by mineral carbonation)

식 2와 3에 나타낸 바와 같이, 함 Mg-Ca 규산염광물은 고온 고압 환경 하에서 이산화탄소와 반응하여 탄산염광물을 생성한다(Lackner *et al.*, 1997; O'Connor *et al.*, 2000; Gerdemann *et al.*, 2003). 이때 반응 생성물인 탄산염광물은 수백만년 동안 이산화탄소를 저장할 수 있다. 최근 연구에 따르면, 감람석(olivine)이나 사문석(serpentine)이 이산화탄소를 저장할 수 있는 효율이 가장 높은 것으로 평가되고 있다(식 2와 3; Table 2) (Lackner *et al.*, 1997; O'Connor *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2004).



이러한 반응은 자연 상태에서는 매우 느리게 진행된다(Kohlmann and Zerenhoven, 2001). 따라서 최근에는 이러한 반응을 촉진하는 기술이 개발 중에 있다(Fig. 7). 즉, 규산염 광물의 반응 면적을 증가시키기 위하여 분쇄(crushing)나 제분(milling)을 한 후 이산화탄소와 혼합하며(O'Connor *et al.*, 1999; Dahlin *et al.*, 2000), 그 후에 NaCl, NaHCO₃, HCl과 같은 촉매를 첨가하기도 한다(Lacker *et al.*, 1998; Fauth and Soong, 2002; Goldbeng and Walters, 2003; Jia and Anthony, 2003). 사문석의 경우에는 600~650°C까지

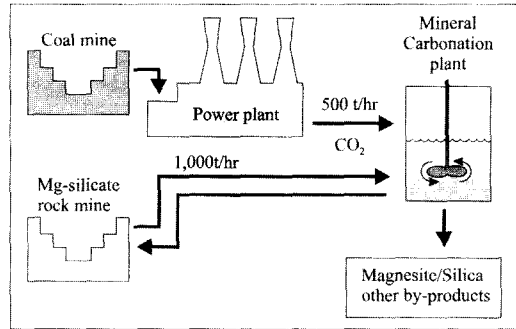


Fig. 7. Concept of mineral carbonation of CO₂ (after Voormeij and Simandl, 2004).

온도를 올려준다. 이 기법의 장점은 감람석과 사문석과 같이 흔히 구할 수 있는 지질 물질을 사용하고, 또한 거의 영구적으로 이산화탄소를 대기로부터 처분할 수 있으며, 나아가 부차적인 환경오염이 발생하지 않는다는 점이다(다만, 사문석을 사용할 때 약간의 석면이 발생한다). 또한, 생성되는 고순도의 마그네사이트를 재활용할 수도 있으며, 부수적으로는 Fe, Mn, Co, Cr, Ni과 같은 유가 금속들을 얻을 수 있다. 그러나 이 방법은 비용이 많이 든다. 캐나다의 에너지부(Canada DOE)에서는 현재 고온고압 조건에서의 탄산염광물화 반응을 적용하기 위한 실험 연구를 수행하고 있다.

2.6. 해양 처분(CO₂ storage in deep ocean)

인위적으로 발생된 이산화탄소를 바닷물에 용해시키는 방법이다. 자연적으로도 이산화탄소는 지속적으로 바다에 녹고 있으며, 해양 생물체의 광합성에 의해 소비되거나 해양 생물체의 각질에 포함되어 결국 지각으로 들어간다. 현재 바다는 연간 약 60억 톤의 이산화탄소를 자연적으로 제거하는 것으로 알려져 있으며(Ormerod *et al.*, 2002), 용해된 이산화탄소는 다시 대기로 탈기되는데 이산화탄소의 해양에서의 체류시간은 약 400~500년 정도로 알려져 있다(Bacastow and Dewey, 1996; Gentzis, 2000). 해양은 수온에 따라 층이 구분되는데(즉, thermocline), 층간 순환은 대서양에서는 250년, 태평양에서는 1,000년이 걸린다(Ormerod *et al.*, 2002; Mignone *et al.*, 2003). 이 사실을 이용하여 1,500 m 이상의 수심을 갖는 심해에 이산화탄소를 처분하는 방법이 연구되었다(Fujika *et al.*, 1995; Hirai *et al.*, 1997; Ozaki *et al.*, 2001) (Fig. 8). 그러나 해양처분은 국지적인 pH 변화를 일으키고 이는 결국 생태계를 심하게 교란시킬 수 있기 때문에 해저 처분은 좋은 방법으로 평가받지 못하고 있다

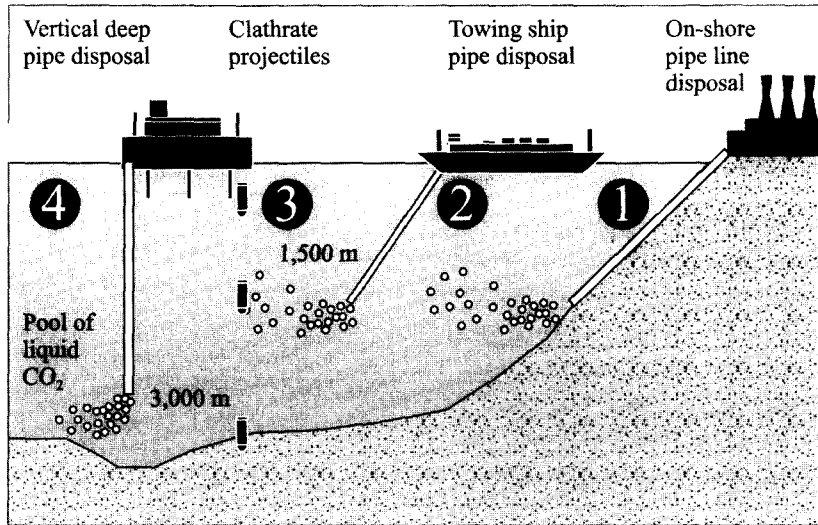


Fig. 8. Various techniques of oceanic disposal of CO₂ (after Voormeij and Simandl, 2004).

(Adams *et al.*, 1997; Coffin *et al.*, 2004). 최근 일본에서는 이러한 환경 영향을 최소화하기 위하여 이산화탄소를 두 단계로 주입하는 방법을 연구하고 있다. 즉, 적은 양의 이산화탄소를 천해(200~300 m)에서 용해시킨 후, 이산화탄소가 포화된 해수를 다시 1,000 m 이상의 심해에 주입하게 되면 이산화탄소를 과포화시킴으로써 발생할 수 있는 생태계에의 영향을 줄일 수 있다는 것이다(Kosugi *et al.*, 2001). 해양처분은 용해처분과 클래스레이트(수화물) 처분으로 구분된다.

2.6.1. 용해 처분(storage by dissolution)

해저 파이프라인을 통해 이산화탄소를 심해로 주입하는 처분 방법이다(Fig. 8 참조). 이산화탄소는 물보다 밀도가 낮기 때문에 기체상태의 이산화탄소는 표면으로 상승하면서 바닷물에 용해된다. 따라서 깊이 주입하면 할수록 용해되는 이산화탄소의 양이 많아진다(Ormerod *et al.*, 2002). 지상에서 이산화탄소 파이프라인을 바다로 연결하는 것 이외에 선박을 이용하여 액화 이산화탄소를 운반한 후 바다에 주입하는 방법도 고려 중이다(Fig. 8). 석유회사들은 이미 1,600 m 해저에 파이프라인을 건설할 수 있는 기술을 확보해 놓고 있으며(Ormerod *et al.*, 2002), 최근 일본의 R&D 프로그램에서는 북태평양에서 운송선을 이용한 대규모 이산화탄소 처분 시의 환경적 영향을 검토 중에 있다(Murai *et al.*, 2003).

2.6.2. 클래스레이트 처분(storage as clathrate)

해저 3,000 m 이상의 심해는 저온 고압 환경에 있

으며, 이러한 환경에서 이산화탄소는 클래스레이트 수화물(clathrate hydrate; 얼음과 같은 물-이산화탄소 화합물)을 형성한다(Uchida, 1997). 클래스레이트 수화물은 물보다 무겁기 때문에 심해 바닥에 머물게 되며, 이러한 원리를 이용하여 장기간 이산화탄소를 심해에 처분할 수 있다(Fig. 8). 그러나 이 방법의 가능성에 대해서는 아직도 연구 중에 있다. 가령, Guever *et al.*(1991)은 1,000 톤 규모의 클래스레이트 블록을 해저로 사출하여 해저 퇴적물을 뚫고 들어가 퇴적물과 물리화학적으로 반응하도록 하는 방안을 연구 중이다. 일본에서는 액화된 이산화탄소를 해저 1,000 m 또는 3,000 m에 주입할 때 클래스레이트 형태로 주입하여 해수에 용해되는 속도를 증가시키기 위한 연구를 수행한 바 있다(Hirai *et al.*, 1997a, b).

2.7. 기술동향 요약

최근 인구 증가 및 산업화와 더불어 인위적으로 다량 발생된 온실가스인 이산화탄소는 범지구적 기후 변화의 원인이기 때문에, 그의 배출량 저감과 처분이 국제적인 관심으로 부각되고 있다. 지금까지 알려진 이산화탄소의 처분 방법은 크게 지중 처분과 해양 처분으로 구분된다. 기본적으로 해양 처분은 바닷물의 순환으로 말미암아 이산화탄소를 장기간 처분할 수 없을 뿐 아니라 해양 생태계에 위협이 된다는 연구 보고가 이어지고 있다. 특히, 대기와 해양을 하나의 순환체계로 보는 시각이 많은 만큼, 해양 처분을 하는 경우 해수의 온도와 해류 변화 등이 대기의 순환에 또 다른 변화를

일으킬 수 있기 때문에 해양 처분의 적용 가능성은 신중히 연구 검토되어야 한다. 특히, 다량의 이산화탄소가 해양에 투입될 경우 바닷물에 화학적인 변화가 발생하여 생태계에 큰 위협이 될 수 있는데, 특히 해양 미생물은 민감한 환경의 변화에 의해서도 큰 위협을 받기 때문에 생태계 전체를 교란할 수 있는 위험이 있다.

이러한 관점에서 최근 선진 각국에서는 이산화탄소의 지중 처분 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이산화탄소를 지권(lithosphere)에 저장하게 되면, 대기권(atmosphere)으로 재순환되는 기간이 최소 수 만년 이상 걸리기 때문에 해양 처분 보다 훨씬 안정한 것으로 여겨지고 있다. 특히, 이산화탄소의 지중처분은 해양 및 육상 생물의 서식환경에 직접적인 영향을 미치지 않기 때문에 현재까지는 환경 위해성이 없는 것으로 평가되고 있다.

본 절에서 언급한 다양한 지중 처분 방법 중에서는 국내의 지질 여건상 대수층 처분과 광물탄산염화 처분 기술이 적용 가능할 것으로 판단된다. 실제, 국내에서는 내륙 환경에 유전/가스전이나 암염층이 존재하지 않으며, 석탄층 처분의 경우에도 메탄이라는 또 다른 탄소 연료를 생산하게 되므로 실질적인 이산화탄소 처분 방법이라 볼 수 없다. 이에 비하여, 대수층 처분 및 광물탄산염화 처분은 국내에서의 적용 가능성을 시급히 검토하여야 하며, 특히 대수층 처분 기술에 대한 연구 개발이 절실히 요구된다. 아울러, 광물탄산염화 처분에 대해서는 아직까지 관련 지식이 충분하게 확보

되지 않았으므로 관련 기술 및 원료물질(감람석, 사문석 등)과의 반응 조건에 대하여 충분한 연구를 수행해야 할 것이다. 또한, 광물탄산염화 처분에 있어서는 처분 효율을 증가시키기 위해 원료(광물)와 에너지를 많이 사용하게 되므로, 그 효율성에 대하여 세심히 연구 검토되어야 한다. 대수층 처분 기술이 현재로서는 가장 효율적인 이산화탄소 저감 방법으로 판단되지만, 관련 기술에 대한 기초 연구와 더불어 국내 지질 여건을 세심하게 고려한 적정 처분지 선정 및 비용/효율에 대하여 세밀한 연구가 필요하다. 예를 들면, 해안가에 존재하는 암반 대수층은 이미 염수화가 상당히 진행되었거나 오염된 지역이 많으므로, 해안가 암반 대수층에 이산화탄소를 처분할 경우에 환경문제는 크게 대두되지 않을 것으로 판단된다.

그동안 국내에서는 이산화탄소의 지중 처분, 특히 대수층 처분에 관한 연구 사례가 전무하다. 하지만, 이산화탄소가 다량 용해되어 있는 지하수인 탄산 약수 및 탄산 온천의 수리지구화학적 기원이나 지하수 환경에서의 이산화탄소의 지구화학적 거동에 대한 연구는 꾸준히 진행되어 왔다(Yun *et al.*, 1998; 고용권 등, 1999a; 고용권 등, 1999b; 최현수 등, 2000; 김건영 등, 2000; 고용권 등, 2000; 최현수 등, 2002). 이제 국내에서도 이산화탄소 대수층 처분을 위하여 광물학, 수리지질, 수리지구화학 등을 체계적으로 연계한 연구 개발 노력과 투자가 절실히 요구된다.

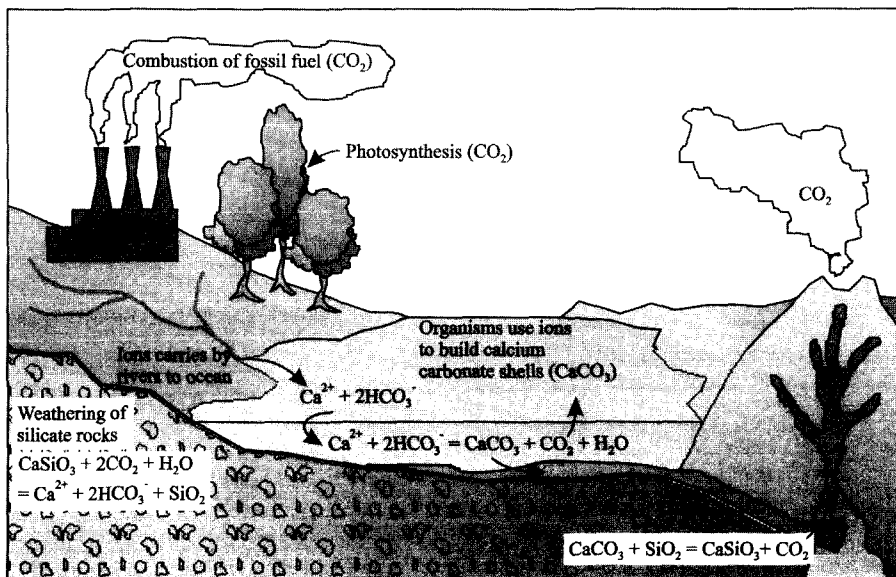


Fig. 9. A sketch of global circulation (cycle) of carbon (modified after Schlesinger, 1997).

3. 이산화탄소 지중 처분의 지구화학적 개념

앞서 기술한 바와 같이, 이산화탄소 지중 처분은 '산업 활동에 의해 발생된 이산화탄소 기체를 지질매체와의 물리화학적 반응을 통해 제거하는 기술'로 정의할 수 있다. 지질학적 의미에서 보면, 이산화탄소 지중 처분은 이산화탄소를 완전히 제거하는 것이 아니라 지질학적인 시간동안 탄소를 암권에 고정시키는 것이며 결국 탄소의 생지구화학적(biogeochemical) 순환의 일부를 응용하는 기술이다(Fig. 9).

지구상에 존재하는 탄소는 그 형태를 바꾸어가며 기권, 암권, 수권을 순환한다. 따라서 지구에서 인위적 기원의 이산화탄소를 완전히 제거한다는 것은 불가능하며, 다만 오랫동안 대기로부터 격리시켜 놓아야 하는 것이다. 앞서 기재한 바와 같이, 이산화탄소를 인위적으로 격리시키고 처분하는 방법 중에서는 우리나라의 지질학적 여건 및 환경적 친화력을 고려할 때 대수층 처분과 탄산염광물화 처분이 적극 고려되어야 한다. 이에, 본 절에서는 대수층 처분과 탄산염광물화 처분을 위하여 기본적으로 갖추어야 할 지구화학적 지식을 간단히 요약 정리할 것이다. 즉, 이산화탄소의 지중 처분의 효율성과 처분지 선정 등을 평가하기 위한 지구화학적 요소들이 무엇인지를 검토함으로써, 향후 이들 기술의 연구 개발 방향 설정에 도움이 되고자 한다.

3.1. 이산화탄소의 물리적 특성

이산화탄소 지중 처분을 비롯하여 다양한 이산화탄소 저장 기술을 이해하기 위해서는 기본적으로 이산화탄소의 물리적 특성에 대한 이해가 필요하다. 특히 대

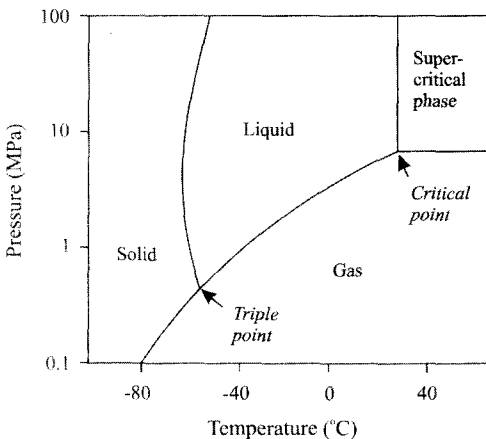


Fig. 10. Phase change of CO₂ (after Voormeij and Simandl, 2004).

수층 처분 및 탄산염광물화 처분을 적용하기 위해서는 이산화탄소라는 기체의 기본 성질에 대해 충분히 이해함이 필요하다. 이산화탄소는 대기 중에 약 370 ppm (0.037%) 존재하며, 온도 및 압력 조건에 따라 세 개의 상(phase)으로 존재하는데 특히 31.3°C 및 7.4 Mpa 이상에서는 과임계유체(supercritical fluid)로 존재한다(Fig. 10). 한편, 이산화탄소 지중 처리 방법이나 적용 지역에 따라 이산화탄소는 기체, 액체 또는 과임계유체의 형태로 저장된다.

3.2. 이산화탄소 용해 반응

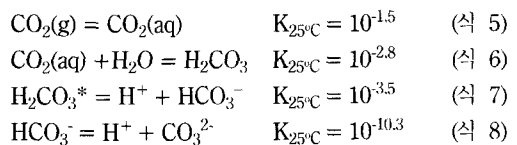
기체와 물 사이의 용해 반응의 평형을 설명하는 화학적 원리가 Henry의 법칙이다. 낮은 기체 분압 조건 하에서, 휘발성물질과 물 사이의 평형이 특정 온도에서 이루어졌을 때 휘발성물질 기체상의 부분압력(예: CO₂(g))과 물에 용해된 휘발성물질(예: CO₂(aq))의 농도 사이에는 일정한 비를 갖는다(식 4).

$$\frac{(CO_{2(aq)})(mol/L)}{P_{CO_2} (atm)} = K_H \quad (식 4)$$

[여기서, (CO₂(aq)) = 이산화탄소 몰농도, P_{CO₂} = 이산화탄소분압, K_H = 헨리상수]

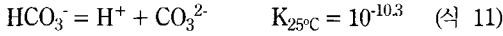
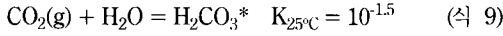
상온 상압 조건에서는 휘발성물질의 기체 분압이 낮은 경우에 온도와 헨리상수 간에는 대체로 선형적인 관계가 성립하며, 온도가 낮아질수록 기체의 용해도는 증가한다. 한편 물의 염농도가 증가하면 기체의 용해도는 감소한다. 가령, 20°C의 묽은 물에서의 이산화탄소의 헨리상수는 3.9×10⁻² M/atm 인데 반해, 35‰의 바닷물에서의 헨리상수는 3.3×10⁻² M/atm로 감소한다 (Stumm and Morgan, 1996).

한편, 이산화탄소는 다른 기체들과 달리, 물속에 용해되면서 다양한 탄산염 이온종(ionic species)을 형성한다. 따라서 이산화탄소의 용해도를 결정하는 데에는 단순히 헨리상수 뿐만 아니라, pH 등 탄산염 이온종의 농도를 결정하는 다른 변수들이 작용한다. 25°C 묽은 물에서의 이산화탄소의 용해 및 탄산의 해리 반응은 다음과 같은 화학식으로 표현될 수 있다(식 5~8).



일반적으로 용존 이산화탄소(CO₂(aq))는 물과 반응하여 탄산을 형성하는데, 관례적으로 탄산의 생성 반

응(식 6)과 탄산의 1차 해리 반응(식 7)의 열역학적 평형의 경계를 두지 않는다(Deutsch, 1997; Drever, 1997). 즉, 두 반응을 하나의 반응으로 취급하여 다음과 같이 나타내는 것이 일반적이다(식 9~11).



생성된 탄산은 물의 pH 조건에 따라 중탄산염(HCO_3^-) 및 탄산염(CO_3^{2-})으로 해리된다. 이 때 발생된 수소이온(H^+)이 광물의 풍화반응 등에 사용됨에 따라 pH는 증가하고 탄산은 HCO_3^- 과 CO_3^{2-} 로 변화하게 된다. HCO_3^- 과 CO_3^{2-} 는 약산의 짝염이어서 잠재적으로 수소이온과 결합하려는 화학적 친화도가 높다. 따라서 첨가되는 수소이온과 결합하여 다시 H_2CO_3 또는 HCO_3^- 로 변화하며 pH를 유지시키는 알칼리도를 발생시킨다. 지표 근처의 일반적인 담수 환경에서는 알칼리도를 나타내는 이온 중에 탄산염 이온종의 비율이 높기 때문에 총알칼리도는 탄산염알칼리도와 같이 취급한다(식12; Drever, 1997).

$$\begin{aligned} \text{총 알칼리도} &= \text{탄산염 알칼리도} \\ &= (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) \end{aligned} \quad (\text{식 } 12)$$

[여기서, () = 몰농도]

이러한 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 용해 반응에서 주의해야 할 것은 $\text{CO}_2(\text{g})$ 가 지속적으로 공급되는 열린계(open system)인지 또는 용해된 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 가 일정하게 유지되는 닫힌계

(closed system)인지를 구분해야 한다는 것이다. 지구 화학적으로 열린계는 물과 접촉하는 이산화탄소 분압이 일정한 상태를 의미하며, 닫힌계는 총탄소($\Sigma\text{CO}_2 = (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-})$)가 일정한 상태를 의미한다. 열린계와 닫힌계에서의 용해도를 Fig. 11a와 b에 각각 나타내었다. 열린계인 경우 pH가 증가할수록 이산화탄소의 용해도는 증가하고(Fig. 11a), 닫힌계의 경우에는 pH 변화와 상관없이 일정한 양의 이산화탄소가 용해되어(Fig. 11b) 탄산염 이온종의 형태만 바뀌게 된다. 따라서 열린계의 경우 pH 6 이상에서는 헨리상수에 의해 용해될 수 있는 $\text{CO}_2(\text{g})$ 의 양을 넘어서는 다. 즉, 이산화탄소의 용해는 헨리상수 만으로는 예측 가능하지 않으며, 이산화탄소에 대해 열린계인지의 여부와 pH에 따라 변할 수 있다(Deutsch, 1997).

그러나 고압 환경에서의 이산화탄소의 용해는 Henry 법칙을 따르지 않는다. 따라서, 이산화탄소를 대수층에 처분할 때에는 온도와 압력의 변화에 따른 이산화탄소의 용해도 변화에 대하여 충분한 지식을 갖추고 있어야 한다. 0~300°C 범위에서 온도가 상승하게 되면 $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$ 반응의 평형상수인 K(식 4에서 헨리상수)는 식 13과 같이 변화한다(Wolery, 1992; Xu et al., 2004).

$$\log K = b_1 \ln T + b_2 + b_3 T + \frac{b_4}{T} + \frac{b_5}{T^2} \quad (\text{식 } 13)$$

[여기서, $b_1 = 65.48$, $b_2 = -425.5$, $b_3 = -0.05301$, $b_4 = 24010$, $b_5 = -1.22 \times 10^6$]

압력을 고려하지 않은 K 값은 온도가 낮은 범위에서는 온도가 증가할수록 선형적으로 감소하지만, 온도가 증가하면서 포물선으로 변화한다(Fig. 12a). 반면, 압력이 증가할수록 이산화탄소의 용해도는 증가한다. 기체의 활동도를 나타내는 퓨가시티(fugacity)는 압력이 증가할수록 감소한다. Spycher and Reed(1988)가 제시한 온도-압력 변화에 따른 퓨가시티 계수(fugacity coefficient; 식 14)의 변화를 Fig. 12b에 도시하였다. 낮은 온도에서는 압력이 증가할수록 퓨가시티는 감소하며, 이에 따라 식 14와 같이 나타내어지는 평형상수값은 증가하고 결국 용해도는 증가한다. 즉, 압력이 증가할수록 이산화탄소의 용해도는 증가한다(Fig. 12c).

$$K = \frac{\gamma C}{\Gamma P} \quad (\text{식 } 14)$$

[여기서, γ = 활동도계수, C = 이산화탄소몰농도, Γ = 퓨가시티 계수, P = 이산화탄소분압]

다만, 뒤에서 자세히 기술하겠지만, 용액의 염농도가

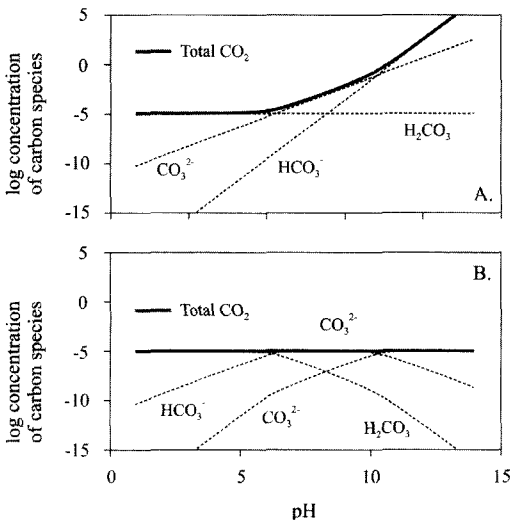


Fig. 11. Solubility of CO_2 . a) Open system, b) Closed system (after Deutsch, 1997).

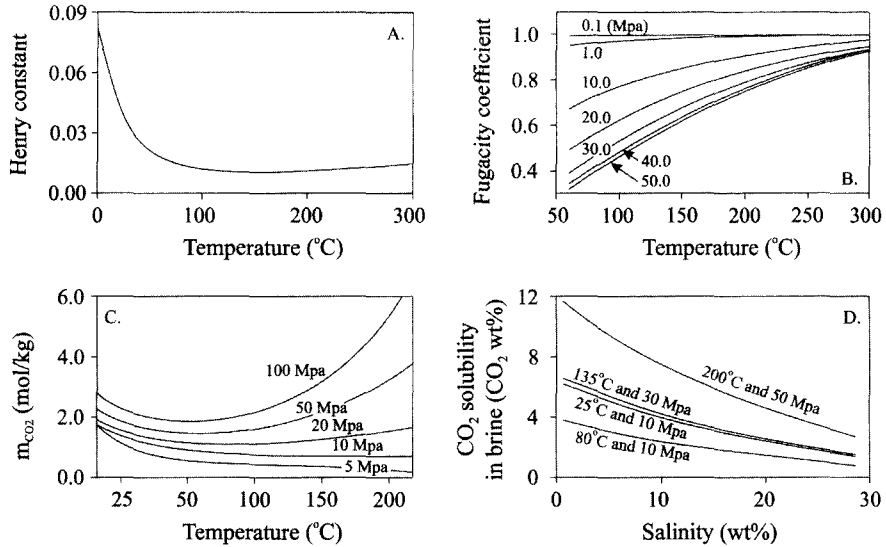


Fig. 12. Solubility changes of CO₂ by changing temperature, pressure and salinity. a) Change of Henry's constant by temperature change, b) Fugacity change of CO₂ by changing temperature and pressure, c) Solubility change of CO₂ by changing temperature and pressure (after Duan and Sun, 2003), d) Solubility changes of CO₂ by changing salinity, temperature and pressure (after Bachu and Adams, 2003).

증가하면 이산화탄소의 용해도는 감소한다. 이는 염농도가 증가할수록 활동도계수(γ)가 감소하기 때문이다 (Bachu and Adams, 2003; Xu *et al.*, 2004) (Fig. 12d).

3.3. 용존 탄소의 이온종 및 광물의 용해 침전 반응

용존 탄산염의 농도는 pH 뿐만 아니라 다른 용존 이온의 농도에도 크게 영향을 받는다. 용존된 탄산염들은 양이온들과 결합하여 다양한 이온종(speciation)으로 존재한다. 이러한 이온종의 농도는 탄산염이 관여하는 지구화학반응에 큰 영향을 미치게 된다. 가령, Na 이온의 함량이 많아지면 NaHCO_3^0 , NaCO_3^- 등의 이온종 비율이 증가하여 탄산염 광물과의 반응에 참여하는 CO_3^{2-} 함량을 감소시키며, 결국에는 Na 이온이 탄산염 광물의 침전을 방해 할 수 있다. 또는 SO_4^{2-} 이온의 함량이 증가하면 CaSO_4^0 , MgSO_4^0 와 같은 이온종의 비율이 증가하여 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 비율을 낮추게 되어 Ca와 Mg가 포함되는 탄산염광물의 침전을 방해한다. 또는 F의 함량이 높아지면 Ca 이온의 경우 방해석(CaCO_3 ; $K_{sp} = 10^{-8.3}$)으로 침전하기보다는 형석(CaF_2 ; $K_{sp} = 10^{-10.4}$) 등으로 침전할 수 있다. 따라서 주요 용존 이온 및 미량원소들의 함량은 탄산염 이온종의 종류와 비율에 영향을 미칠 수 있으며, 이로 인해 탄산염광물의 용해-침전 반응에 직간접적으로 영향

을 주게 된다.

또한 이온 강도가 높아질수록 탄산염 이온의 활동도는 감소한다. 여기서 이온 강도란 물속에 용존된 모든 이온 함량에 각각의 전하를 곱한 후 모두 더한 값으로서 물 속의 염농도(salinity) 또는 총용존고체(TDS: Total Dissolved Solid)가 증가할수록 증가한다(식 15). 활동도란 용존 이온종 중에 실제 화학반응에 참여하는 양으로써 지구화학적 반응을 예측하기 위해서는 이온 함량(농도)을 활동도로 환산하여 열역학 계산을 하여야 한다(식 18 참조). 활동도는 농도에 활동도 계수를 곱하여 구하는데(식 16), 활동도 계수는 묽은 용액에서는 1로 간주하나 이온강도(염농도 또는 TDS)가 높아질수록 1보다 작아진다.

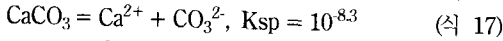
$$\text{이온강도}(I) = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{식 } 15)$$

[여기서, C_i = 용존이온 i 의 농도, Z_i = 용존이온 i 의 charge]

$$\text{활동도} = \text{활동도계수} \times \text{물농도}(\text{mol/L}) \quad (\text{식 } 16)$$

탄산염 광물의 용해/침전 반응은 탄산염광물을 이루는 이온종의 활동도곱(IAP: Ion Activity Product)과 평형상수를 비교하는 포화지수(Saturation index)를 통해 간단히 예측할 수 있다. 가령, 방해석(CaCO_3)이 용해되는 반응(식 17)에서 Ca^{2+} 와 CO_3^{2-} 의 활동도곱을 구한 후(식

18) 평형상수와 비교하여 포화지수를 구한다(식 19).



$$\text{IAP} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}], [] = \text{활동도} \quad (\text{식 } 18)$$

$$(\text{Saturation index}) = \log \frac{\text{IAP}}{K_{sp}} \quad (\text{식 } 19)$$

포화지수가 0보다 크면 방해석은 침전되고 있거나 침전될 가능성이 높으며 또는 더 이상 용해 될 수 없는 상태를 나타낸다. 반면 0보다 작을 경우, 용해되고 있거나 용해될 가능성이 있는 상태를 나타낸다. 따라서 이산화탄소 지중 처분 중 광물의 침전 반응을 이용하는 탄산염광물화 처분이나 대수층 처분을 응용할 경우에 포화지수는 광물의 침전여부나 이산화탄소 지중 처분의 효율 등을 평가할 수 있는 중요한 지수로 사용될 수 있다.

탄산염 광물의 포화지수는 pH가 높거나(pH가 증가하면 CO_3^{2-} 종의 비율이 증가함), 이온강도가 낮을 경우 증가한다(Fig. 13). 아울러, 다양한 용존 이온들은 직·간접적으로 탄산염광물의 용해침전 반응에 영향을 미친다. 따라서 이산화탄소의 대수층 처분 시 탄산염광물의 침전을 유도하기 위해서는 지하수 내 탄산염의 농도(알칼리도), pH, 주요 용존 이온, 이온강도 등을 반드시 측정하고 계산 검토하여야 한다.

3.4. 규산염광물의 산성가수분해 반응

이산화탄소는 물에 용해되어 산을 공급함으로써 규산

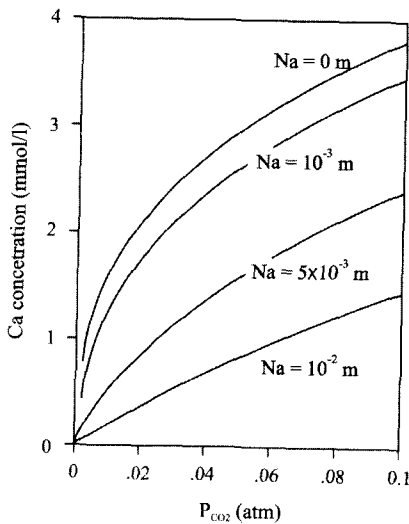


Fig. 13. Solubility changes of calcite in terms of partial pressure of CO_2 and salinity (represented as the increase of Na concentration by NaCl dissolution) (after Drever, 1997).

염광물의 산성가수분해 반응을 촉진한다. 우리나라와 같이 규산염광물의 함량이 높은 지질 특성을 나타내는 지역에서는 이산화탄소 지중 처분을 적용하기 위해서는 규산염광물의 산성가수분해 반응에 대한 충분한 이해가 필요하다. 일반적으로 산성가수분해 반응은 수소이온과 물분자가 반응에 참여하여 광물을 용해시키는 반응을 일컫는데, 규산염광물의 경우 2차 규산염광물(일반적으로 점토광물)을 생성하는 비조화용해(incongruent dissolution)를 하는 것으로 알려져 있다(Table 3). 이때 물에 용해된 이산화탄소는 탄산으로써 수소이온을 공급하게 된다. 수소이온은 소모되어 물속의 pH와 알칼리도를 증가시킨다. 이러한 규산염광물의 산성가수분해 반응을 이용하면 거의 영구적으로 이산화탄소를 지질매체에 가둘 수 있기 때문에 최근 많은 연구자들이 관심을 갖고 활발한 연구를 진행하고 있다. 규산염광물의 산성가수분해 반응의 열역학적 평형을 나타내기 위해서는 포화지수를 이용하는 방법 이외에 상안정도(stability diagram)를 이용하여 해석할 수 있다. 상안정도를 이용하면 물과 규산염광물 간의 화학반응(즉, 풍화반응)이 어떻게 진행될지를 예측할 수 있다. 가령, 25°C의 지하수가 정장석(K-feldspar)과 반응한다면 지하수의 화학적 성분은 Fig. 14a의 점선을 따라 변화하게 된다. 만약 100°C의 환경이면 광물의 안정영역은 Fig. 14b와 같이 변화하며 이때 지하수의 화학성은 점선을 따라 변화한다.

한편, 탄산염광물화 처분에서 응용하는 지구화학 반응은 기본적으로 규산염광물을 이산화탄소와 반응시켜 탄산염광물을 생성시키는 것이다. 이를 이용하면 상당히 많은 양의 이산화탄소를 처분할 수 있고 환경적 부작용이 거의 없다는 장점이 있으나, 시간이 오래 걸리고 고온 환경에서 처분이 이루어지기 때문에 에너지를 많이 소비한다. 이 반응은 지질학적으로도 많이 알려

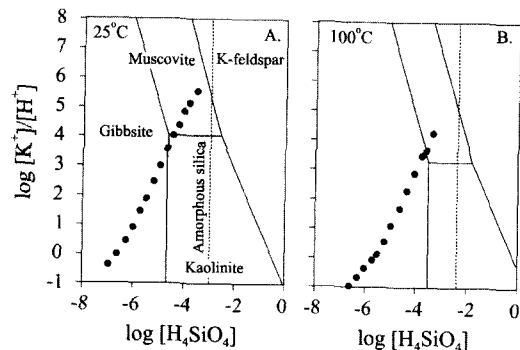


Fig. 14. Equilibrium diagrams of K-feldspar. a) 25°C, b) 100°C.

Table 3. Acid hydrolysis reactions of silicate minerals (after Gunter *et al.*, 1997).

Mineral	Equation	K value
Albite	$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_8 + 2\text{Na}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	$10^{-0.38}$
	$3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 6\text{H}_4\text{SiO}_4$	$10^{-8.2}$
	$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$10^{4.96}$
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_8 + \text{Ca}^{2+}$	$10^{16.17}$
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$10^{21.50}$
Microcline	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_8 + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	$10^{-5.21}$
	$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 6\text{H}_4\text{SiO}_4$	$10^{-11.865}$
Muscovite	$2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_8 + 2\text{K}^+$	$10^{8.11}$

진 반응인데, 예를 들면 마그마 분화의 마지막 단계에서 잔류 휘발성 기체들에 의해 기존 정출 광물이 변질되는 소위 기성변성작용 등이 그 예이다. 이 반응들은 모두 고온/고압조건에서 이루어진다. 탄산염광물화 처분과 관련하여, 특히 이산화탄소 저감 효과가 가장 높은 감람석(olivine, 식 2)과 사문석(serpentine, 식 3)의 탄산염화 반응이 최근 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다(Table 2; Xu *et al.*, 2004).

3.5. 유기탄소 및 산화환원 반응

토양 유기물의 산화에 의해 토양 이산화탄소의 농도는 대기에 비해 약 100배 이상 높아진다. 대수층에 존재하는 유기물은 지하수로 유입되는 산소를 소모하며, 각종 용존 이온종과 산화/환원반응을 함으로써 대수층을 환원환경으로 조성한다. 이러한 유기탄소는 궁극적으로는 대기 중의 이산화탄소로부터 기원(광합성)하며, 대수층에서 이산화탄소로 분해되어 저장된다(Fig. 15).

따라서 이 반응은 자연적인 탄소 순환의 한 고리를 형성하고 있다.

대수층내의 유기탄소는 지하수 내 용존 이온들을 산화/환원반응을 통해 변화시키는데 있어 중요한 역할을 한다. 이러한 산화/환원반응은 대수층의 박테리아에 의해 촉진된다. 가령 대수층으로 유입되는 산소기체는 우선적으로 박테리아에 의해 유기탄소를 산화시켜 Eh(산화환원전위)를 낮춘다. 이 후 지하수에 질산염이 있다면 남은 유기탄소는 질산염을 환원시키며(소위 탈질반응), 뒤이어 망간, 철, 황산염의 순서로 환원되는 것으로 알려져 있다(Table 4; Stumm and Morgan, 1996). Table 4의 반응식에서 알 수 있듯이 유기물을 CH₂O로 간주하였을 때, 박테리아에 의한 유기물의 산화 반응이 발생하면 대체로 수소이온은 소비되고 이산화탄소가 생성된다. 이산화탄소는 pH 조건에 따라 다시 탄산염으로 용해됨으로써 지하수의 알칼리도를 증가시킬 수 있다. 이러한 일련의 반응 순서는 유기물과

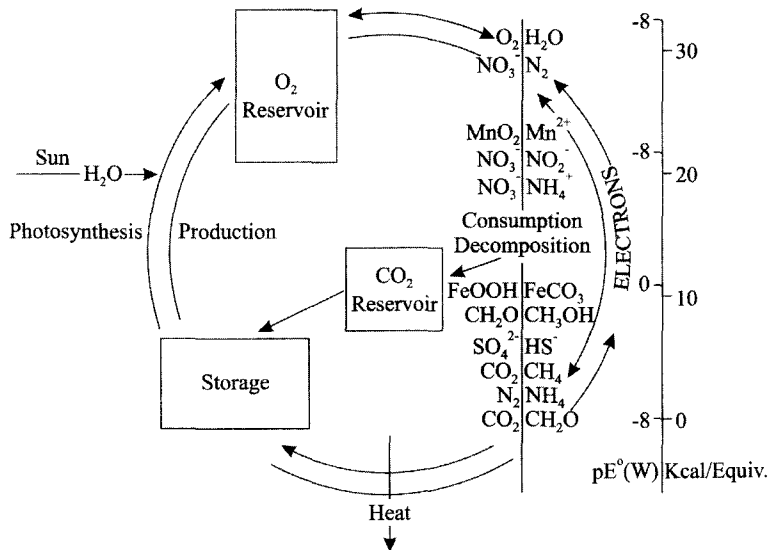


Fig. 15. Biogeochemical cycling of redox-sensitive elements (after Stumm and Morgan, 1996).

Table 4. General sequence of redox reactions.

Sequence	Reaction	Equation
1	O ₂ consumption (respiration)	CH ₂ O + O ₂ = CO ₂ + H ₂ O
2	Denitrification	5CH ₂ O + 4NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ = 5CO ₂ + 2N ₂ + 10H ₂ O
3	Production of soluble Mn(II)	2CH ₂ O + 4MnO ₂ + 8H ⁺ = 2CO ₂ + 4Mn ²⁺ + H ₂ O
3	Nitrate reduction	2CH ₂ O + NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ = 2CO ₂ + NH ₄ ⁺ + H ₂ O
4	Production of soluble Fe(II)	CH ₂ O + 4FeOOH + 8H ⁺ = CO ₂ + 7H ₂ O + Fe ²⁺
5	Fermentation	2CH ₂ O + H ₂ O = CO ₂ + 2CH ₃ OH
5	Sulfate reduction	2CH ₂ O + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ = HS ⁻ + 2CO ₂ + 2H ₂ O
5	Methane fermentation	2CH ₂ O = CH ₄ + CO ₂

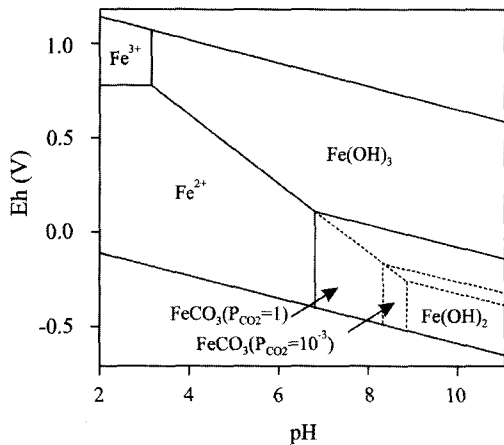


Fig. 16. pH-Eh relation of the Fe-O-H₂O-CO₂ system at 25°C (after Drever, 1997).

산화제(예: O₂, NO₃, MnO₂, Fe-(Hydro)oxides)의 양이 풍부한 환경에서 발생한다. 따라서 산화제의 함량, 유기물의 함량, 산화/환원전위, 미생물의 존재 등에 의해 지하수의 산화/환원 상태가 결정된다.

이산화탄소의 지중 처분, 그 중에서도 대수층 처분의 관점에서 보면, 산화/환원반응에 의하여 철과 망간이 탄산염광물로 침전할 수 있기 때문에 중요하다 볼 수 있다. 충분히 높은 pH와 낮은 Eh 환경에서는 철은 탄산염광물, 즉 능철석(siderite)으로 침전할 수 있다. 특히 이산화탄소의 분압이 높아지는 환경에서는 능철석의 안정영역은 넓어지며(Fig. 16), 그만큼 침전 가능성이 높아지게 된다. 그러므로 능철석의 침전을 유도할 수 있는 지하 대수층 조건이 조성되면 이산화탄소의 지중처분 효율은 증가될 수 있다.

3.6. 반응속도론

이산화탄소 지중 처분에서 고려해야할 또 하나의 중요한 지구화학적 사항이 반응 속도의 문제이다. 대수층 처분과 탄산염광물화 처분에 있어 반응속도는 처분

Table 5. Relative weathering rates of minerals (after Drever, 1997).

Mineral	Time (year) taken for complete weathering of a mineral sphere (diameter = 1 mm)
Quartz	34,000,000
Kaolinite	6,000,000
Muscovite	2,600,000
Epidote	923,000
Microcline	921,000
Biotite	900,000
Albite	575,000
Andesine	80,000
Enstatite	10,100
Diopside	6,800
Forsterite	2,300
Dolomite	1.6
Calcite	0.1

기술의 적용 가능성과 효율성을 결정하는 가장 중요한 요소이기 때문이다. 이산화탄소 지중 처분을 이용하면 상당히 오랜 기간 동안 탄소를 지하에 머무르게 할 수 있으나, 이산화탄소를 지하에 돌려보내는 화학반응은 상당히 느리게 일어난다(Table 5; Drever, 1997). 특히 규산염광물의 경우 탄산염광물에 비해 풍화되는 속도가 수천 배에서 수백만 배 느리다.

최근 지구화학 반응들의 반응속도를 측정하고 이를 증가시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다(Xu et al., 2004). 규산염광물을 포함한 광물의 용해 반응의 속도는 광물 결정의 원자 결합 상태, 광물의 표면적, 광물 표면의 결함(defect) 등 광물의 내적 요소와 함께 물의 농도, 온도, 압력 등 외적 요소들에 의하여 복잡하게 결정된다.

규산염광물의 용해 반응의 속도를 측정하기 위하여 배치(batch) 실험을 이용한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 반응 초기의 반응속도는 포물선 형태로 빠르게 증가하지만, 시간이 충분히 지나면 광물의 용해반응 속도는 선형에 가깝게 변화하는 것으로 알려져 있다(Fig.

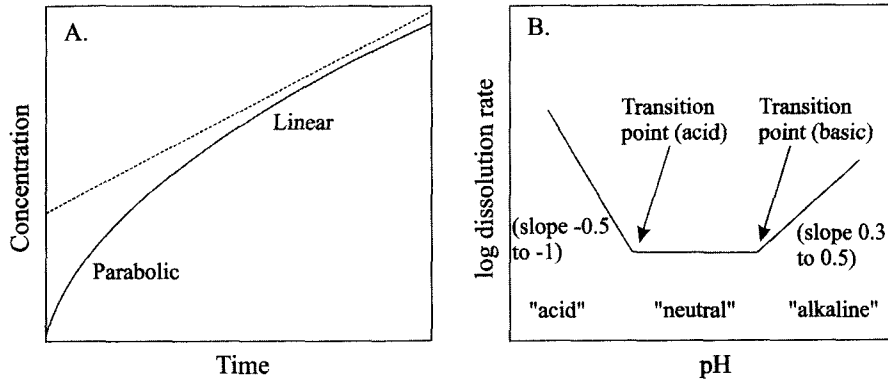


Fig. 17. Change of dissolution rates of silicate minerals. a) Dissolution types determined from batch experiments, b) Dependency of dissolution rate on pH (after Drever, 1997).

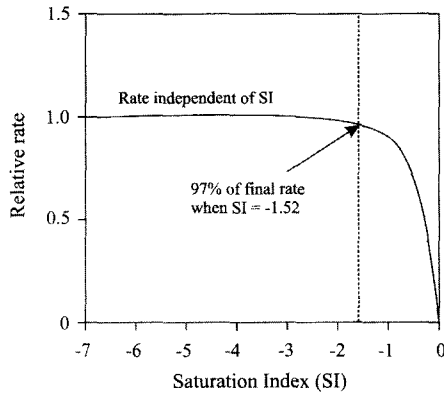
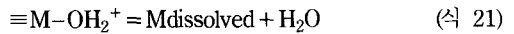
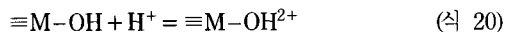


Fig. 18. Dissolution rates of Na-plagioclase (after Drever, 1997).

17a; Drever, 1997). 이에 대하여, ‘변질된 2차광물이 1차광물의 표면을 둘러싸움으로써 반응속도의 증가율이 감소한다’고 알려져 왔다. 그러나 최근에는 이러한 이론과 다른 실험 결과들이 발표되기도 하였다(Berner and Holdren, 1977, 1979). 즉, 2차광물이 1차광물의 표면에 생성되지 않으며, 초기의 반응속도의 급격한 증가는 실험과정에서 광물을 파쇄(crushing) 및 제분(milling)한 결과 미세 광물입자의 표면적이 늘어나고 결국 용해가 빨리 발생한 때문이라는 해석이다(Drever, 1997). 마찬가지로, 이산화탄소 지층 처분의 효과를 높이기 위해서는 해당 광물의 표면적을 증가시키는 방안이 모색되어야 한다.

최근의 규산염광물의 용해 반응 실험 연구에 따르면, 광물의 용해반응이 평형에 못 미쳤을 때는 용해속도는 pH에 따라 변화한다(Fig. 17b). 즉, pH가 낮은 영역에서는 pH가 증가할수록 용해속도는 감소하지만, 일정한 pH 이상에서는 pH 증가에 따라 증가한다. 따라서 규

산염광물의 용해반응은 두개의 단계로 발생하는 것으로 해석되고 있다. 초기 반응은 광물 표면에서 수소이온과 착물(complex)을 만드는 것인데(식 20), 이 반응의 속도는 빠르고 가역적이다. 이후의 반응은 광물표면의 금속(M)이 용해되어 나가는 반응으로서 느리고 비가역적이며(식 21), 유기 리간드가 있을 때 더욱 빨리 일어난다.

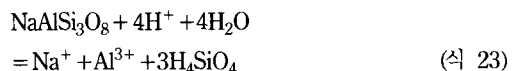


한편, 규산염광물의 용해반응이 평형에 가까워지면 광물 내부의 구성물질이 용출되는 단순하고도 기본적인 반응이 발생한다(Table 3 참조). 이 경우에 규산염광물의 반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다(식 22).

$$\text{rate} = K_a [1 - \exp(\Delta GR / \sigma RT)] \quad (\text{식 } 22)$$

[여기서, K_a = 정반응속도상수, σ = stoichiometric 수 (일반적으로 1), R = 가스상수, T = 온도, ΔGR = 반응의 깃스자유에너지($RT \ln(Q/K_{eq})$)]

한편, 용해반응의 Q는 아래 Na-사장석(albite)의 용해반응식(식 23)에서와 같이 구한다(식 24).



$$Q = \frac{[Na^+][Al^{3+}][H_4SiO_4]^3}{[H^+]^4} \quad (\text{식 } 24)$$

여기서 용해반응이 평형에 도달하지 않으면 Q는 평형상수(K_{eq}) 보다 작다. 만약 정반응의 속도가 역반응의 속도보다 3% 빠르다면 $\exp(\Delta GR / \sigma RT)$ 는 0.03이며,

이때 $\Delta G_R = 8.7 \text{ kJ/mol}$, $\log(Q/K_{eq}) = -1.52$ 가 된다. 즉, 포화지수가 -1.52 까지는 평형에서 멀고 반응속도는 일정하다(Drever, 1997). 반면 포화지수가 그 값 이상이 되면 반응속도는 급격히 감소한다(Fig. 18). 즉 평형에 다가 갈수록 반응속도는 증가하지 않으며, 따라서 반응 초기의 pH 조건을 조절함으로써 반응속도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과로부터 주목할 점은, 이산화탄소 지중 처분을 위한 연구를 수행함에 있어 규산염광물의 용해반응 등 각종 지구화학 반응의 속도와 그에 영향을 미치는 수리지질학적 및 수리지구화학적 요소를 고려함이 매우 중요하다는 것이다. 이와 관련하여, 특히 지구화학모델링을 이용하여 발생 가능한 다양한 반응들을 예측함으로써 지중 처분의 효율을 증진시키거나 부작용을 예측하기 위한 연구가 반드시 수행되어야 할 것이다.

3.7. 지중처분의 지구화학적 개념 요약

이산화탄소의 지중 처분 중 대수층 처분 및 탄산염 광물화 처분을 적용할 때, 처분 지역의 선정 및 처분 기술의 가능성과 효율성을 평가하기 위해서는 체계적인 수리지질 및 수리지구화학적 정보가 필요하다. 이들 정보는 대수층에 대한 정보와 지하수에 대한 정보로 나눌 수 있다. 대수층에 대한 정보로는 온도, 압력, 지질, 대수층 구분, 지하수 유동 특성(수리전도도, 저류계수 등), 구성 광물 등인데, 이들은 다량의 이산화탄소가 주입될 경우에 이산화탄소의 용해도에 영향을 미칠 수 있는 요소들이다. 지하수에 대한 정보로는 지하수의 pH, 알칼리도, 이산화탄소 분압, 주요 용존 이온, 이온강도, 관련 광물의 포화지수, 산화/환원 상태(Eh, DO, 유기탄소 함량, 산화환원 이온종, Fe, Mn 등)의 정보가 필요하다. 무엇보다도 이산화탄소 지중 처분의 효율성에 대한 평가를 위해서는 발생 가능한 각종 지구화학 반응에 대하여 그 속도에 관련된 정보들(반응 속도 상수, 광물의 표면적 등)을 획득해야 한다. 이러한 기초 자료를 활용하여, 지하수의 유동과 더불어 발생 가능한 반응들을 예측할 수 있는 지하수 유동 모델링 및 지구화학 모델링이 수행되게 된다. 한편, 특정 지역에 적용 가능한 처분 기술의 적용 및 평가를 위해서 뿐 아니라, 적용된 처분 기술의 효율을 지속적으로 평가하기 위한 지구화학 모니터링 계획이 반드시 수립되어야 할 것이다.

4. 결 론

지구온난화 문제를 해결하기 위한 국제적인 노력과

함께 최근 선진 각국에서는 이산화탄소 처분(CO₂ sequestration) 기술에 대하여 많은 연구 개발 투자가 이루어지고 있다. 지금까지 알려진 이산화탄소의 처분 방법은 크게 지중(지질) 처분과 해양 처분으로 구분된다. 해양 처분은 기본적으로 바다물의 순환 때문에 장기간 이산화탄소를 저장할 수 없을 뿐 아니라 해양 생태계에 위험하다는 연구 보고가 이어지고 있다. 이에 반해, 지중 처분은 친환경적이고 근본적이고도 안정적인이며, 따라서 그만큼 활발히 연구되고 있다. 그동안 다양한 지중 처분 방법이 제안되었으나, 우리나라의 지질 여건을 고려하면 대수층 처분과 탄산염광물화 처분이 우선 검토 대상으로 판단된다.

대수층 처분 및 탄산염광물화 처분을 적용하기 위해서는 여러 지질 특성을 세심히 고려한 최적 지역 선정이 가장 중요하다. 이 단계에서는 적용하고자 하는 지중 처분 기술의 가능성은 물론 처분 효율성을 정확히 평가하기 위하여 많은 기초 자료의 체계적 획득 및 정확한 해석이 요구된다. 즉, 적용 대상 지하 대수층의 온도, 압력, 지질, 대수층 종류, 지하수 유동 특성(수리전도도, 저류계수 등), 구성 광물 등 대수층 특성에 관한 정보는 물론, pH, 알칼리도, 이산화탄소 분압, 주요 용존 이온, 이온강도, 관련 광물의 포화지수, 산화/환원 상태(Eh, DO, 유기탄소 함량, 산화환원 이온종, Fe, Mn 등) 등 대수층 지하수에 대한 수리지구화학 정보가 필수적으로 획득되어야 한다. 아울러, 발생 가능한 각종 지구화학 반응의 속도와 관련된 정보의 수집이 필수적이다. 또한, 상기한 지구화학적 정보들은 지중처분 기술의 실제 적용 이후에도 그 효율성을 판단하는 척도로서 세심하고도 꾸준히 사후 모니터링되어야 한다.

우리나라는 아직 교토의정서에 의한 의무를 부담하고 있지는 않으나, OECD 회원국으로서 온실가스 감축에 대한 강한 국제적 압력을 받고 있다. 당사국 총회에서 감축의무국가로 지정되면 법적 구속력을 부담할 수밖에 없게 된다. 우리나라는 경제 규모에 비해 온실가스 배출량이 엄청나게 많으며, 따라서 이산화탄소 배출을 저감하고 배출된 이산화탄소를 저감하기 위한 기술들을 서둘러 확보해야 할 처지이다. 이에, 이산화탄소를 저감시키는 처분 방법에 대하여 지속적이고 체계적인 연구 개발을 서둘러야 하며, 특히 국내 기술이 낙후된 이산화탄소 지중 처분 기술에 대하여 그 이론적, 실제적 타당성과 경제성 등을 평가하기 위한 연구가 매우 필요한 상황이다. “이산화탄소 저감 및 처리기술개발사업단(2004)”에 의하면, 국내 이산화탄소의 회수, 처리, 제품 및 적용 분야에 향후 14조원 규모의

시장이 형성될 것이며, 국제적으로도 570조원의 막대한 시장 규모가 형성될 것으로 추정되고 있다. 이러한 현실에서, 본 논문을 계기로 국내 지질학계는 물론 관련 산업 분야에서 특히 이산화탄소 지중저장에 대한 관심이 고조되고 지속적인 연구 개발이 촉발되기를 기대한다.

사 사

본 논문은 한국과학재단이 지원하는 고려대학교 천부지권환경연구소(EGRL)의 지원에 의해 작성되었으며, 논문 작성에 사용된 많은 자료들은 교신저자가 캐나다 캘거리대학교에서의 방문연구 중에 수집하였다.

참고문헌

- 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영 (1999a) 중원지역 탄산수의 지구화학적 진화. *자원환경지질*, 32권, p. 469-483.
- 고용권, 김천수, 배대석, 최현수 (1999b) 초정지역 탄산수의 지구화학적 연구 II. 동위원소. *지하수환경*, 6권, p. 171-179.
- 고용권, 김천수, 최현수, 박맹언, 배대석 (2000) 강원도지역 탄산약수의 지구화학적 연구. *지하수환경*, 7권, p. 73-88.
- 김건영, 고용권, 최현수, 김천수, 배대석 (2000) 중원지역 탄산온천수의 탄산염 침전물에 관한 광물학적 및 지구화학적 연구. *한국광물학회지*, 13권, p. 22-36.
- 이산화탄소저감 및 처리 기술개발 사업단 (2004) 홈페이지(www.cdrs.re.kr) 자료.
- 최현수, 고용권, 김천수, 배대석, 윤성택 (2000) 강원도 지역 탄산수의 환경동위원소적 특성. *자원환경지질*, 33권, p. 491-504.
- 최현수, 고용권, 윤성택, 김천수 (2002) 강원도 지역 탄산수와 암석간의 반응에 의한 용존 원소들의 유통성에 관한 지구화학적 연구. *자원환경지질*, 35권, p. 533-544.
- 환경부 (2000) 온실가스 저감 시나리오별 비용/편익 분석.
- 환경부 (2002) 민원(44178) 회신, 환경부 홈페이지 전자민원창구 <<http://www.me.go.kr/>>.
- Adams, E.E., Caulfield, J.A., Herzog, H.J. and Auerbach, D.I. (1997) Impacts of reduced pH from ocean CO₂ disposal: sensitivity of zooplankton mortality to model parameters. *Waste Management*, v. 17, p. 375-380.
- Akimoto, K., Kotsubo, H., Asami, T., Li, X., Uno, M., Tomoda, T. and Ohsumi, T. (2004) Evaluation of carbon dioxide sequestration in Japan with a mathematical model. *Energy*, v. 29, p. 1537-1549.
- Aycaguer, A., Lev-On, M. and Winer, A.M. (2001) Reducing carbon dioxide emissions with enhanced oil recovery projects: a life cycle assessment approach. *Energy and Fuels*, v. 15, p. 303-308.
- Bacastow, R.B. and Dewey, R.K. (1996) Effectiveness of CO₂ sequestration in the post-industrial ocean. *Energy Conversion & Management*, v. 37, p. 1079-1086.
- Bachu, S., Gunter, W.D. and Perkins, E.H. (1994) Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion & Management*, v. 35, p. 269-279.
- Bachu, S. (2000) Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response of climate change. *Energy Conservation and Management*, v. 41, p. 953-970.
- Bachu, S. (2001) Suitability of the western Canada Sedimentary Basin for CO₂ sequestration and capacity in oil and gas reservoirs. September 2001: <<http://www.ptac.org/evn/dl/envf0202pp.pdf>>.
- Bachu, S. and Adams, J.J. (2003) Sequestration of CO₂ in geologic media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion & Management*, v. 44, 3151-3175.
- Berner, R.A. and Holdren, G.R. (1977) Mechanism of feldspar weathering: some observational evidence. *Geology*, v. 5, p. 369-372.
- Berner, R.A. and Holdren, G.R. (1979) Mechanism of feldspar weathering II: observations of feldspars from soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 43, p. 1173-1186.
- Coffin, R.B., Montgomery, M.T., Boyd, T.J. and Masutani, S.M. (2004) Influence of ocean CO₂ sequestration on bacterial production. *Energy*, v. 29, p. 1511-1520.
- Crossely, N.G. (1998) Conversion of LPG salt caverns to natural gas storage "A transGas Experience". *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 37, p. 37-47.
- Dahlin, D.C., O'Connor, W.K., Nilsen, D.N., Nilson, G.E., Walter, R.P. and Turner, P.C. (2000) A method for permanent CO₂ sequestration: supercritical CO₂ mineral carbonation. *Proceedings of the 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, Pennsylvania.
- Davison, J., Freund, P. and Smith, A. (2001) Putting carbon back in the ground. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, ISBN 1898 373 28 0, 26p.
- Deutsch, W.J. (1997) *Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 221p.
- Drever, J.I. (1997) *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ., 436p.
- Duan, Z. and Sun, R. (2003) An improve model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533K and from 0 to 2,000 bar. *Chemical Geology*, v. 193, p. 257-271.
- Durocher, K., Bloch, J., Perkins, E., Hutcheon, I., Shevalier, M., Mayer, B. and Gunter, W. (2004) Mineralogical characterization of the Weyburn reservoir, Saskatchewan, Canada: Are mineral reactions driving injected CO₂ storage. *Energy*, in press.
- Emberley, S., Hutcheon, I., Shevalier, M., Durocher, K., Gunter, W.D. and Perkins, E.H. (2004) Geochemical monitoring of fluid-rock interaction at CO₂ storage at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Energy*, V. 29, p. 1393-1401.
- Fauth, D.J. and Soong, Y. (2002) Mineral sequestration utilizing industrial by products, residues, and minerals. National Energy Technology Laboratory (NETL), Min-

- eral Carbonation Workshop.
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J. and Millero, F.J. (2004) Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the ocean. *Science*, v. 305, p. 362-366.
- Fokker, P.A. and van der Meer, L.G.H. (2003) The injection wells. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 551-556.
- Fujika, Y., Ozaki, M., Takeuchi, K., Shindo, Y., Yanagisawa, T. and Komiyama, H. (1995) Ocean CO₂ sequestration at the depths larger than 3700m. *Energy Conversion & Management*, v. 36, p. 551-554.
- Gale, J. (2003) Geological storage of CO₂: What's known, where are the gaps and what more needs to be done. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 207-212.
- Gentzis, T. (2000) Subsurface sequestration of carbon dioxide-an overview from an Alberta (Canada) perspective. *International Journal of Coal Geology*, v. 43, p. 287-305.
- Gerdermann, S.J., Dahlin, D.C. and O'Connor, W.K. (2003) Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 677-678.
- Goldberg, P. and Walters, R. (2003) A program to develop CO₂ sequestration via mineral carbonation. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 665-669.
- Guever, P., Fruman, D.H. and Murray, N. (1996) Conceptual design of an integrated solid CO₂ penetrator marine disposal system. *Energy Conversion & Management*, v. 37, p. 1053-1060.
- Gunter, W.D., Wiwchar, B. and Perkins, E.H. (1997) Aquifer disposal of CO₂ rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂ sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineralogy and Petrology*, v. 59, p. 121-140.
- Hamelinck, C.N., Faaij, A.P.C., Turkenburg, W.C., van Bergen, F., Pagnier, H.J.M., Barzandji, O.H.M., Wolf, K.-H.A.A. and Ruijg, G.J. (2002) CO₂ enhanced coalbed methane production in the Netherlands. *Energy*, v. 27, p. 647-674.
- Hirai, S., Okasaki, K., Tabe, Y., Hijikata, K. and Mori, Y. (1997a) Dissolution rate of liquid CO₂ in pressurized water flows and the effect of clathrate film. *Energy*, v. 22, p. 285-293.
- Hirai, S., Okasaki, K., Tabe, Y. and Hijikata, K. (1997b) Mass transport phenomena of liquid CO₂ with hydrate. *Waste Management*, v. 17, p. 353-360.
- Hitchon, B., Gunter, W.D., Gentzis, T. and Bailey, R.T. (1999) Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association. *Energy Conservation and Management*, v. 40, p. 825-843.
- Ivory, I., Gunter, W.D., Law, D. and Wong, S. (2000) Recovery of CO₂ from flue gas, CO₂ sequestration and methane production from coalbed methane reservoirs. Proceedings of the International Symposium on Ecomaterials, Ottawa, August 20-23, p. 487-501.
- Istvan, J.A. (1983) Storage of natural gas in caverns. Proceedings of the 6th Salt Symposium, Toronto, May 26-27, 25p.
- Jia, L. and Anthony, E.J. (2003) Mineral carbonation and Zeca. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 671-676.
- Klusman, R.W. (2003) Computer modeling of methanotrophic oxidation of hydrocarbons in the unsaturated zone from an enhanced oil recovery/sequestration project, Rangely, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 1839-1852.
- Kohlmann, J. and Zevenhoven, R. (2001) The removal of CO₂ from flue gases using magnesium silicates. In: Proceedings of the 11th International Conference on Coal Science, San Francisco, California.
- Koljonen, T., Siikavirta, H., Zevenhoven, R. and Savolainen, I. (2004) CO₂ capture, storage and reuse potential in Finland. *Energy*, v. 29, p. 1521-1527.
- Korhol, R. and Kaddour, A. (1995). Sleipner vest CO₂ disposal injection of removed CO₂ into the Utsira Formation. *Energy Conservation and Management*, v. 36, p. 509-512.
- Kosugi, S., Niwa, K., Saito, T., Kajishima, T. and Hamaogi, K. (2001) Design factors in gas-lift advanced dissolution (GLAD) system for CO₂ sequestration into the ocean. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 6205-6210.
- Lackner, K.S., Butt, D.P. and Wendt, C.H. (1997) Magnesite disposal of carbon dioxide. In: Proceedings of the 22nd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Florida, p. 419-430.
- Lackner, K.S., Butt, D.P., Wendt, C.H. and Zoick, H. (1998) Mineral carbonates as carbon dioxide sinks. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, LA-UR-98-4530, 9p.
- Law, D.H.S. and Bachu, S. (1996) Hydrogeological and numerical analysis of CO₂ disposal in deep aquifers in the sedimentary basin. *Energy Conservation and Management*, v. 37, p. 1167-1174.
- Law, D.H.S., van der Meer, L.H.G. and Gunter, W.D. (2003) Comparison of numerical simulators for greenhouse gas storage in coalbeds, Part II: flue gas injection. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 563-568.
- McPherson, B.J.O.L. and Cole, B.S. (2000) Multiphase CO₂ flow, transport and sequestration in the Powder River Basin, Wyoming, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 69-70, p. 65-69.
- Mavor, M.J., Gunter, W.D., Robinson, J.R., Law, D.H.S. and Gale, J. (2002) Testing for CO₂ sequestration and enhanced methane production from coal. SPE Paper 75680, The SPE Gas Technology Symposium, May 30-June 2, Calgary, 14p.

- Mignone, B.K., Sarmiento, J.L., Slater, R.D. and Gnanadesikan, A. (2003) Sensitivity of sequestration efficiency to mixing processes in the global ocean. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 725-731.
- Moberg, R. (2001) The Weyburn CO₂ monitoring and storage project: Greenhouse Issues. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, V. 57.
- Morberg, R., Stewart, D.B. and Stachniak, D. (2003) The IEA Weyburn CO₂ monitoring and storage project. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 219-224.
- Murai, S., Ohsumi, T., Nishibori, F. and Ozaki, M. (2003) The second phase of Japanese R&D program for CO₂ ocean sequestration. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 733-738.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Turner, P.C. and Walters, R.P. (1999) Carbon dioxide sequestration by ex-situ mineral carbonation. In: Proceedings of the 2nd Dixy Lee Ray Memorial Symposium: Utilization of Fossil Fuel-Generated carbon Dioxide in Agriculture and Industry, Washington D.C.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P. and Turner, P.C. (2000) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. In: Proceedings of the 25th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Florida.
- Oldenburg, C.M. and Unger, A.J. (2003) On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites. *Vadose Zone Journal*, v. 2, p. 287-296.
- Ormerod, W.G., Freund, P. and Smith, A. (2002) Ocean storage of CO₂. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, ISBN 1898 373 28 0, 26p.
- Ozaki, M., Minamitara, J., Kitajima, Y., Mizokami, S., Takeuchi, K. and Hatakenaka, K. (2001) CO₂ ocean sequestration by moving ships. *Journal of Marine Science and Technology*, v. 6, p. 51-58.
- Reeves, S. (2003) Coal-seq project update: field studies of ECBM recovery/CO₂ sequestration in coal seams. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 557-562.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., Wong, C.S., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.H., Kozyr, A., Ono, T. and Rios, A.F. (2004) The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, v. 305, p. 367-371.
- Schlesinger, W.H. (1997) Biogeochemistry: an analysis of global change. Academic Press, 588p.
- Schraufnagel, R.A. (1993) Coalbed methane production. In: Law, B.E. and Rice, D.D. (eds) Hydrocarbons from coal, American Association of petroleum Geologists, Studies in Geology, v. 38 p. 341-359.
- Shafeen, A., Croiset, E., Douglas, P.L. and Chatzis, I. (2004) CO₂ sequestration in Ontario, Canada, Part I: storage evaluation of potential reservoir. *Energy Conversion and Management*, v. 45, p. 2645-2659.
- Shevalier, M., Durocher, K., Perez, R., Hutcheon, I., Mayer, B., Perkins, E. and Gunter, W. (2004) Geochemical monitoring of gas-water-rock interaction at the IEA Weyburn CO₂ monitoring and storage project, Saskatchewan, Canada. *Energy*, in press.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.
- Tanaka, S., Koide, H. and Sasagawa. (1995) Possibility of underground CO₂ sequestration in Japan. *Energy Conservation and Management*, v. 36, p. 527-530.
- Uchida, T. (1997) Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. *Waste Management*, v. 17, p. 343-352.
- U.S. D.O.E. (U.S. Department of Energy) (2002) Carbon sequestration technology roadmap: pathways to sustainable use of fossil energy. Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory (NETL), 22p.
- van der Meer, L.G.H. (1993) The conditions limiting CO₂ storage in aquifers. *Energy Conservation and Management*, v. 34, p. 959-966.
- Voormeij, D.A. and Simandl, G.J. (2004) Geological, ocean, and mineral CO₂ sequestration options: technical review. *Geoscience Canada*, v. 31, p. 11-22.
- White, D.J., Burrows, G., Davis, T., Hajnal, Z., Hirsche, K., Hutcheon, I., Majer, E., Rostron, B. and Whittaker, S. (2004) Greenhouse gas sequestration in abandoned oil reservoirs: the International Energy Agency Weyburn pilot project. *GSA Today*, v. 14, p. 4-10.
- Whittaker, S.G. and Rostron, B. (2003) Geological storage of CO₂ in a carbonate reservoir within the Williston Basin, Canada: an update. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds) Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I. Elsevier Science Ltd., London, UK, p. 385-390.
- Wolery, T.J. (1992) EQ3/6: Software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-MA-110662 PT I, Livermore, California.
- Wong, S., Gunter, W.D. and Mavor, M.J. (2000) Economics of CO₂ sequestration in coalbed methane reservoirs. In: Proceedings of SPE/CERI Gas Technology Symposium 2000, SPE 59785, April 3-5, Calgary, Alberta, p. 631-638.
- Xu, T., Apps, J.A. and Pruess, K. (2004) Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 917-936.
- Yun, S.T., Koh, Y.K., Choi, H.S., Youm, S.J. and So, C.S. (1998) Geochemistry of geothermal waters in Korea: environmental isotope and hydrochemical characteristics II. Jungwon and Munkyeong areas. *Econ. Environ. Geol.*, v. 31, p. 201-213.